

**ÜBER DIE DARSTELLUNG
NEUER KOBALTCARBONYLKOMPLEXE DURCH
EINSCHIEBUNGSREAKTIONEN
UND HOCHDRUCKSYNTHESEN**

VON

Rolf Hüller

AUS

Nürnberg

1974

**ÜBER DIE DARSTELLUNG
NEUER KOBALTCARBONYLKOMPLEXE DURCH
EINSCHIEBUNGSREAKTIONEN
UND HOCHDRUCKSYNTHESEN**

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Rolf Hüller

aus

Nürnberg

Als Dissertation genehmigt von den
Naturwissenschaftlichen Fachbereichen der Universität
Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 19. Dezember 1974

Der Vorsitzende
der kommissarischen Promotionskommission:

Universitätsprofessor Dr. H. Behrens

1. Berichterstatter : Universitätsprofessor Dr. H. Behrens
2. Berichterstatter : Universitätsprofessor Dr. J. Ellermann

Die vorliegende Arbeit wurde am
Institut für Anorganische Chemie
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

unter Leitung von
Herrn Professor Dr.-Ing. Helmut Behrens
ausgeführt

Mein aufrichtiger Dank gilt
Herrn Professor Dr. H. Behrens

Für die Diskussion der IR-Spektren danke ich Herrn
Professor Dr. J. Ellermann

Für die Diskussion der Massenspektren danke ich Herrn
Dr. Merbach

MEINER LIEBEN FRAU

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

ALLGEMEINER TEIL

Einleitung	1
I. Über neue Reaktionen von substituierten Kobaltcarbonylen mit Metallen der II. Nebengruppe	
1. Darstellung und Eigenschaften der Komplexe $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2\text{M}'$ ($\text{L} = \text{PEt}_3, \text{PPh}_3$; $\text{M}' = \text{Cd}, \text{Hg}$)	4 7
2. Massenspektren von $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PEt}_3]_2$ und $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PEt}_3]_2\text{Cd}$	9
3. IR-Spektren von $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2\text{M}'$ ($\text{L} = \text{PEt}_3, \text{PPh}_3$; $\text{M}' = \text{Cd}, \text{Hg}$)	14
II. Über neue Reaktionen von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und von substituierten Kobaltcarbonylen mit Metallhalogeniden der III. Hauptgruppe	
1. Darstellung und Eigenschaften von $\{[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{InCl}\}_2$, $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{InCl}$ und $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2\text{InCl}$ ($\text{DP} = 1, 2\text{-Bis(diphenylphosphin)-äthan } \text{Ph}_2\text{P-CH}_2\text{-CH}_2\text{-PPh}_2$) 17	17
2. IR-Spektren von $\{[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{InCl}\}_2$, $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{InCl}$ und $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2\text{InCl}$ ($\text{DP} = \text{Ph}_2\text{P-CH}_2\text{-CH}_2\text{-PPh}_2$) .	22
III. Über neue Reaktionen von substituierten Kobaltcarbonylen mit Metallhalogeniden der IV. Hauptgruppe	
1. Darstellung und Eigenschaften von $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2\text{M}'\text{Cl}_2$ ($\text{L} = \text{PEt}_3, \text{PPh}_3$; $\text{M}' = \text{Ge}, \text{Sn}$) und $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2\text{M}'\text{X}_2$ ($\text{DP} = \text{Ph}_2\text{P-CH}_2\text{-CH}_2\text{-PPh}_2$; $\text{M}' = \text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) ..	28

2.	IR-Spektren von $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2\text{M}'\text{Cl}_2$ ($\text{L} = \text{PEt}_3, \text{PPh}_3$; $\text{M}' = \text{Ge}, \text{Sn}$) und $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2\text{M}'\text{X}_2$ ($\text{M}' = \text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)	30
3.	Darstellung, Eigenschaften und IR-Spektren von $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{SnClCo}(\text{CO})_4$	34
IV.	Neue Hochdrucksynthesen verschiedener Kobaltcarbonyl- komplexe	37
1.	Darstellung von $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{InCl}$	39
2.	Darstellung von $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{SnCl}_2$	39
3.	Massenspektrum von $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{SnCl}_2$	40
4.	Darstellung von $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$	43
5.	Darstellung von $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{SnX}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) ...	44
6.	Darstellung von $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{DP}]\text{SnCl}_2$	44
7.	IR-Spektren der durch Hochdrucksynthese gewonnenen Komplexe	46

EXPERIMENTELLER TEIL

Arbeitsmethodik	51
I. Darstellung der Ausgangsverbindungen	52
II. Über neue Reaktionen von substituierten Kobaltcarbonylen mit Metallen der II. Nebengruppe	52
1. Darstellung und Eigenschaften der Komplexe $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2\text{M}'$ ($\text{L} = \text{PEt}_3, \text{PPh}_3$; $\text{M}' = \text{Cd}, \text{Hg}$)	52
III. Über neue Reaktionen von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und von substituierten Kobaltcarbonylen mit Metallhalogeniden der III. Hauptgruppe ...	55

1.	Darstellung und Eigenschaften von $\{[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{InCl}\}_2$, $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{InCl}$ und $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2\text{InCl}$ (DP = $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PPh}_2$)	55
2.	Darstellung von $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{InCl}$ durch CO-Substitution	58
IV.	Über neue Reaktionen von substituierten Kobaltcarbonylen mit Metallhalogeniden der IV. Hauptgruppe	59
1.	Darstellung und Eigenschaften von $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2\text{M}'\text{Cl}_2$ (L = PEt_3 , PPh_3 ; $\text{M}' = \text{Ge}, \text{Sn}$) und $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2\text{M}'\text{X}_2$ ($\text{M}' = \text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)	59
2.	Darstellung und Eigenschaften von $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{SnClCo}(\text{CO})_4$	62
V.	Neue Hochdrucksynthesen verschiedener Kobaltcarbonyl- komplexe	63
1.	Darstellung und Eigenschaften von $\{[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{InCl}\}_2$, $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{SnCl}_2$, $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$, $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{SnX}_2$ (X = Cl, Br, J) und $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{DP}]\text{SnCl}_2$	63
<u>ZUSAMMENFASSUNG</u>		66

ALLGEMEINER TEIL

Einleitung

Bei der Einwirkung von CO auf $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ gelang T.H. Coffield, R.D. Closson und J. Kosikowski¹⁾ die Überführung dieser Verbindung in das Acetyl-manganpentacarbonyl:



Spätere Untersuchungen²⁾ mit ^{13}CO zeigten allerdings, daß diese Reaktion nicht auf einer direkten CO-Einschiebung in die Mn-CH₃-Bindung, sondern auf einer Wanderung der Methylgruppe beruht. In ähnlicher Weise konnten die gleichen Autoren auch π -Cyclopentadienyl-acetyl-eisencarbonyl aus (π -C₅H₅)Fe(CO)₂CH₃ und CO darstellen³⁾. Schließlich haben sich verschiedene Arbeitskreise auch mit den Umsetzungen von Alkyl- bzw. Aryl-kobalttetracarbonylen RCo(CO)₄ und deren Substitutionsprodukten vom Typ RCo(CO)₃L (L = PPh₃) mit CO beschäftigt und nachweisen können, daß bei diesen Reaktionen ebenfalls CO-Einschiebung in die Kobalt-Alkyl- bzw. Kobalt-Aryl-Bindung er-

-
- 1) T.H. Coffield, R.D. Closson und J. Kosikowski,
J. Organometal. Chem. 22, 598 (1957).
 - 2) K. Noak und F. Calderazzo, J. Organometal. Chem.
10, 101 (1967).
 - 3) T.H. Coffield, J. Kosikowski und R.D. Closson,
J. chem. Soc. (London) 1957, 126.

folgt 4-10) :



Vor kurzem gelang F.A. Hartmann und A. Wojcicki¹¹⁾ durch Umsetzung von 2-Alkenyl-manganpentacarbonylen bzw. 2-Alkenyl-rhenium-pentacarbonylen mit SO_2 die Spaltung der Metall- Alkenyl- Bindung unter Bildung von S-Sulfinato- pentacarbonylen:

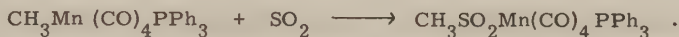


(M = Mn, Re ; R = $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$, $\text{CH}_2\text{CH=CHCH}_3$, $\text{CH}_2\text{CH=C (CH}_3)_2$) .

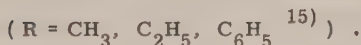
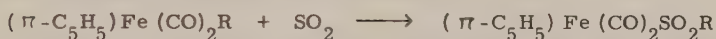
Die Einschlebung von SO_2 gelingt im übrigen auch mit Alkyl- und Aryl-mangan- bzw. -rheniumpentacarbonylen RM (CO)_5 ¹²⁾

-
- 4) Z. Nagy-Magos, G. Bor und L. Markó, J. Organometal. Chem. 14, 205 (1968).
 - 5) R.F. Heck, J. Amer. chem. Soc. 85, 1460 (1963).
 - 6) R.F. Heck und D.S. Breslow, J. Amer. chem. Soc. 83, 1097 (1961).
 - 7) R.F. Heck und D.S. Breslow, J. Amer. chem. Soc. 83, 4023 (1961).
 - 8) R.F. Heck und D.S. Breslow, J. Amer. chem. Soc. 84, 2499 (1962).
 - 9) Y. Takegami, C. Yokohawa, Y. Watanabe, H. Masada und Y. Okuda, Bull. chem. Soc. Japan 37, 1190 (1964).
 - 10) Y. Takegami, C. Yokohawa, Y. Watanabe und Y. Okuda, Bull. chem. Soc. Japan 37, 181 (1964).
 - 11) F.A. Hartmann und A. Wojcicki, Inorg. chim. Acta 2, 289 (1968).
 - 12) F.A. Hartmann und A. Wojcicki, Inorg. Chem. 7, 1504 (1968).

(R = CH₃, C₂H₅, CH₂C₆H₅, C₆H₅), sowie mit PPh₃-substituierten Komplexen des gleichen Typs, z.B. mit CH₃Mn(CO)₄PPh₃¹³⁾ :



Nach Untersuchungen von J.P. Bibler und A. Wojcicki¹⁴⁾ sind auch π - Cyclopentadienyl-eisendicarbonyl-alkyl- bzw. -aryl - Verbindungen solchen SO₂-Einschiebungsreaktionen zugänglich, wobei in der gleichen Weise S - Sulfinato- Derivate entstehen:



J.K. Ruff¹⁶⁾ beschäftigte sich erstmalig mit der "SO₂-insertion" bei zweikernigen Carbonylmetallat-anionen, speziell bei den Dekacarbonyl-dimetallaten des Chroms und Wolframs, in denen nach spektroskopischen und röntgenographischen Untersuchungen von E. Lindner, H. Behrens und S. Birkle¹⁷⁾ bzw. L.B. Handy, J.K. Ruff und L.F. Dahl¹⁸⁾ unverbrückte Strukturen mit Metall- Metall- Bindungen vorliegen. Bei diesen Reaktionen erfolgt gemäß,

13) F.A. Hartmann und A. Wojcicki, Inorg. chim. Acta 2, 351 (1968).

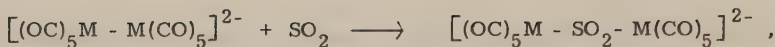
14) J.P. Bibler und A. Wojcicki, J. Amer. chem. Soc. 86, 5051 (1964).

15) D.S. Field und M.J. Newlands, J. Organometal. Chem. 27, 221 (1971).

16) J.K. Ruff, Inorg. Chem. 6, 2080 (1967).

17) E. Lindner, H. Behrens und S. Birkle, J. Organometal. Chem. 15, 165 (1968).

18) L.B. Handy, J.K. Ruff und L.F. Dahl, J. Amer. chem. Soc. 92, 7312 (1970).



(M = Cr, W)

Einschiebung von SO_2 in die Metall- Metall- Bindungen der genannten Anionen unter Ausbildung von Cr- S- Cr- bzw. W- S- W- Verknüpfungen.

Weitaus häufiger als mit CO und SO_2 sind Insertierungen mit Metallen der II. Nebengruppe oder mit Metall(+ I) halogeniden der III. Hauptgruppe und Metall(+ II) halogeniden der IV. Hauptgruppe, bei denen, wie beim CO und SO_2 , zwei nichtbindende Elektronen zur Verfügung stehen.

In der folgenden Arbeit soll nun das Verhalten von Cd und Hg, von $InCl$ und SnX_2 (X = Cl, Br) bzw. $GeCl_2$ gegenüber $Co_2(CO)_8$ und substituierten Kobaltcarbonylen untersucht werden.

I. Über neue Reaktionen von substituierten Kobaltcarbonylen mit Metallen der II. Nebengruppe

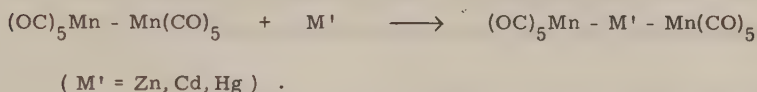
Die Reaktionen von Hg mit den Eisen-Halogen-Bindungen der π -Cyclopentadienyl-halogen-eisendicarbonyle führen unter UV-Bestrahlung zu den Komplexen (π -C₅H₅) Fe (CO)₂HgX¹⁹⁾ (X = Cl, Br). Schiebt man metallisches Quecksilber nicht in eine Metall- Halogen-, sondern in eine Metall- Metall- Bindung ein, so erhält man im Falle des Dekacarbonyldichromat-anions $[Cr_2(CO)_{10}]_2^{2-}$ bei 130-140°C und langen Reaktionszeiten die äußerst luftempfindliche Verbindung $Na_2[HgCr_2(CO)_{10}]^{20)}$, deren Anion eine doppelt-oktaedrische Struktur mit einer linearen Cr- Hg- Cr- Bindung besitzt:

19) A.N. Nesmeyanov, L.G. Makarova und V.N. Vinogradova,
Izv. Akad. SSSR 6, 1398 (1969).

20) H. Behrens, H.D. Feilner, E. Lindner und D. Uhlig,
Z. Naturforschg. 26b, 990 (1971).



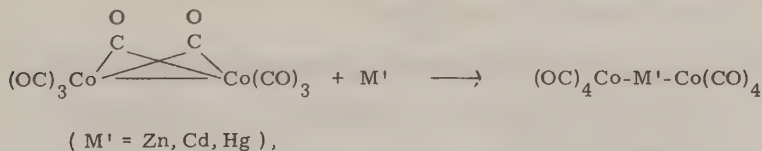
Schon früher gelangte J. M. Burlitch ²¹⁾ zu einer ebenfalls linearen Mn- M'- Mn- Verknüpfung (M' = Zn, Cd, Hg), als er das mit dem $[Cr_2(CO)_{10}]^{2-}$ -Anion isoelektronische $Mn_2(CO)_{10}$ mit M' umsetzte:



Wie H. Behrens und Mitarbeiter ²⁰⁾ zeigen konnten, ist auch im Falle des zweikernigen $[(OC)_4Fe - Fe(CO)_4]^{2-}$ -Anions die Einschiebung von M' (M' = Zn, Cd und Hg) in die Fe- Fe- Bindung möglich:



Schon vor über 30 Jahren konnten W. Hieber und Mitarbeiter ^{22, 23)} zeigen, daß bei den Umsetzungen von $Co_2(CO)_8$ mit Zn, Cd und Hg bei 200 at CO-Druck und 180°C gemäß,



Einschiebungsreaktionen erfolgen.

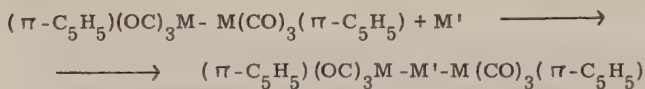
21) J. M. Burlitch, Chem. Commun. 1968, 887.

22) W. Hieber und U. Teller, Z. anorg. allg. Chem. 249, 43 (1942).

23) W. Hieber und H. Schulten, Z. anorg. allg. Chem. 243, 151 (1939).

Im Gegensatz dazu konnten S. v. Dighe und M. Orchin ²⁴⁾
 $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$ aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und Hg bei Raumtemperatur unter CO-
 Druck darstellen.

Nach Untersuchungen von H. Stammreich und Mitarbeitern ²⁵⁾ sind
 auch für diese Komplexe lineare Co- M'- Co- Bindungen charakteristisch.
 Als besonders erfolgreich erwiesen sich die Einschleibungsreaktionen
 von Zn, Cd und Hg in die Metall- Metall- Bindungen der dimeren Cyclo-
 pentadienyl-metalltricarbonyl der VI. Nebengruppe ²⁶⁾:



(M = Cr ; M' = Zn, Cd, Hg ; M = Mo, W ; M' = Cd, Hg) .

Diese Komplexe konnten auch auf anderen Wegen ²⁷⁻³⁰⁾ er-
 halten werden.

24) S. v. Dighe und M. Orchin, Inorg. Chem. 1, 965 (1942).

25) H. Stammreich, K. Kawai, O. Sala und P. Krumholz,
 J. chem. Physics 35, 2175 (1961).

26) P. Weps, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1974.

27) E.O. Fischer, W. Hafner und H.O. Stahl, Z. anorg. allg.
 Chem. 282, 47 (1955).

28) R.B. King und F.A.G. Stone in "Inorganic Synthesis", Vo-
 lume VII, McCraw-Hill Book Company, Inc., (1963), Seite 99.

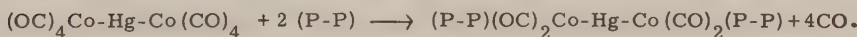
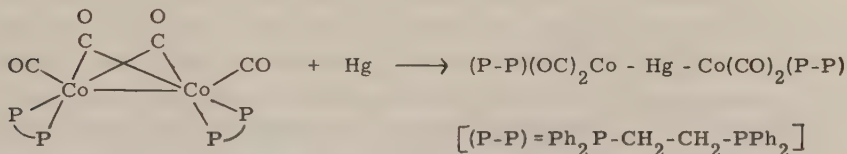
29) M.J. Mays und J.D. Robb, J. chem. Soc. A (London) 1969, 561.

30) E.O. Fischer und W. Hafner, Z. Naturforschg. 10b, 140 (1955).

H. Behrens und Mitarbeiter ^{31, 32)} konnten Verbindungen des Typs

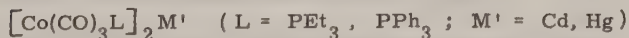
$[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2\text{M}'$ (DP = 1.2-Bis (diphenylphosphin)-äthan

$\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PPh}_2$; $\text{M}' = \text{Cd}, \text{Hg}$) sowohl durch Umsetzung von Hg mit $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2$ ³¹⁾ als auch durch direkte CO-Substitution von $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$ durch DP ³²⁾ darstellen:



Im Anschluß an diese Versuche erscheint es sinnvoll, auch das Verhalten anderer Phosphin-substituierter Kobaltcarbonyle gegenüber Cd und Hg zu untersuchen.

1. Darstellung und Eigenschaften der Komplexe



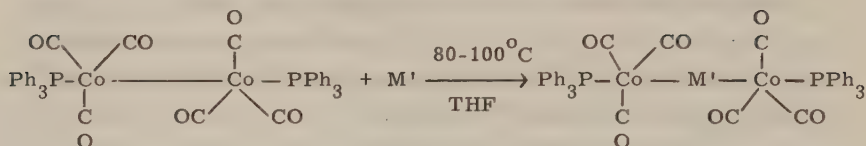
Läßt man Cd oder Hg mit Bis(triphenylphosphin-tricarbonylkobalt)

$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$ bei 80 - 100°C in THF reagieren, so bilden sich nach etwa 3 Tagen blaßgelbes $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{Cd}$ bzw. tiefgelbes

31) H. Behrens und K.D. Schwarzmichel, unveröffentl. Ergebnisse.

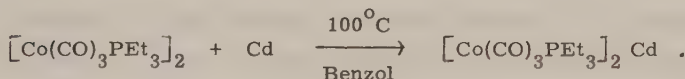
32) H. Behrens und W. Aquila, Z. anorg. allg. Chem. 356, 8 (1967).

$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2 \text{Hg}$ in fast quantitativen Ausbeuten:



($\text{M}' = \text{Cd}, \text{Hg}$) .

Nachdem PPh_3 -Verbindungen meist im Massenspektrometer nicht unzer-
setzt verdampfen, erwies es sich als notwendig, den PPh_3 -Liganden durch
 PEt_3 zu ersetzen, d.h. Cd mit $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PEt}_3]_2$ bei 100°C in Benzol
zu dem in der Literatur noch nicht beschriebenen hellgelben $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PEt}_3]_2 \text{Cd}$
umzusetzen:



Die Komplexe $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2 \text{M}'$ ($\text{L} = \text{PEt}_3, \text{PPh}_3$; $\text{M}' = \text{Cd}, \text{Hg}$) konn-
ten von anderen Autoren ³³⁻³⁵ auch durch direkte CO-Substitution von
 $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2 \text{M}'$ durch L dargestellt werden. Die Verbindungen
 $[\text{Co}(\text{CO})_3 \text{L}]_2 \text{Hg}$ ($\text{L} = \text{PEt}_3, \text{PPh}_3$) besitzen auf Grund IR - spektrosko-
pischer Untersuchungen ³⁶⁻³⁷ D_{3d} - Symmetrie; ihre Struktur leitet

-
- 33) W. Hieber und R. Breu, Chem. Ber. 90, 1259 (1957).
 34) G. Bor und L. Markó, Chem. and Ind. 1963, 912.
 35) J. Newman und A.R. Manning, J. C. S. Dalton 1972, 241.
 36) A.R. Manning, J. chem. Soc. (A) 1968, 1018.
 37) L.M. Bower und M.H.B. Stiddard, J. Organometal. Chem. 13, 235 (1968).

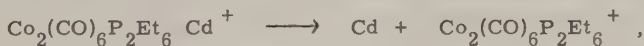
sich von derjenigen des $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$ ab ^{38, 39}). Die gleiche Symmetrie liegt naturgemäß auch in den entsprechenden Cadmium-Komplexen $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2\text{Cd}$ ($\text{L} = \text{PEt}_3, \text{PPh}_3$) vor, wie später noch im IR-Teil gezeigt wird.

Im Gegensatz zu dem in allen herkömmlichen Solventien unlöslichen $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{Hg}$, lösen sich die beiden Cadmium-Verbindungen in THF leicht, in Benzol und CH_2Cl_2 dagegen nur mäßig; aus Benzol können sie umkristallisiert werden.

Leitfähigkeitsmessungen in THF bestätigen ihren Nichtelektrolytcharakter. Osmometrische Molekulargewichtsbestimmungen in THF stimmen mit den berechneten Werten im Fehlerbereich überein.

2. Massenspektren von $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PEt}_3]_2$ und $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PEt}_3]_2\text{Cd}$

Die Verbindungen $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PEt}_3]_2$ und $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PEt}_3]_2\text{Cd}$ ($\text{Et} = \text{C}_2\text{H}_5$) können auf Grund ihrer Massenspektren eindeutig identifiziert werden. Unter Berücksichtigung, daß das Molekülion $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{P}_2\text{Et}_6\text{Cd}^+$ einernersten Abbauprozess gemäß,



unterliegt, ist das weitere Fragmentierungsverhalten beider Komplexe vollkommen identisch (siehe Fragmentierungsschema Tabelle 2). Speziell bei der Cd-Verbindung können einige Fragmentierungsvorgänge durch das Auftreten der entsprechenden metastabilen peaks gestützt werden (siehe Tabelle 3).

38) G.M. Sheldrick und R.N.F. Simpson, Chem. Commun. 1967, 1015.

39) G. Bor und L. Marko, Spectrochim. Acta 16, 1105 (1960).

Auf die Interpretation der Spektren im unteren Massenbereich wurde verzichtet, da die hier auftretenden Bruchstücke im wesentlichen auf Fragmentierungen des freien oder komplexgebundenen Phosphinliganden zurückzuführen sind.

Der elektronenstoßinduzierte Abbau der beiden Komplexe ist, ausgehend vom Ion $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{P}_2\text{Et}_6^+$, durch zwei konkurrierende Primärfragmentierungen gekennzeichnet. Bei der Verbindung $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PEt}_3]_2\text{Cd}$ wird allerdings nur das um ein CO ärmere Fragment beobachtet.

In einer ersten Fragmentierungsreihe setzt der Abbauprozess mit der Spaltung der Co-Co-Bindung ein, was primär zum einkernigen Ion $\text{Co}(\text{CO})_3\text{PEt}_3^+$ führt, aus dem in der Folge die drei CO-Liganden schrittweise abgegeben werden. Die Intensität der dabei auftretenden Ionen $\text{Co}(\text{CO})_n\text{PEt}_3^+$ ($n = 0, 1, 2$) steigt mit abnehmender Zahl der CO-Moleküle an, wobei sich insbesondere die Ionen $\text{Co}(\text{CO})\text{PEt}_3^+$ und CoPEt_3^+ durch vergleichsweise sehr hohe Intensitäten auszeichnen. Mit der primären Spaltung der Co-Co-Bindung konkurriert in einer zweiten Fragmentierungsreihe die bevorzugte Eliminierung der CO-Liganden, wobei im weiteren Verlauf ausschließlich zweikernige Ionen beobachtet werden. So führt die vollständige Decarbonylierung von $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{P}_2\text{Et}_6^+$ schließlich zum CO freien Ion $\text{Co}_2\text{P}_2\text{Et}_6^+$, wobei die vollständige Reihe der Fragmente $\text{Co}_2(\text{CO})_{6-n}\text{P}_2\text{Et}_6^+$ ($n = 0-6$) registriert wird.

Ausgehend vom $\text{Co}_2(\text{CO})_5\text{P}_2\text{Et}_6^+$ findet daneben eine Simultanabspaltung von insgesamt vier Et-Gruppen ($\text{Et} = \text{C}_2\text{H}_5$) zum $\text{Co}_2(\text{CO})_5\text{P}_2\text{Et}_2^+$ -Ion statt, das dann der schrittweisen CO-Eliminierung unterliegt. Das im Verlauf dieser Reihe auftretende Ion $\text{Co}_2(\text{CO})_3\text{P}_2\text{Et}_2^+$ kann allerdings auch durch einen Abbau gemäß,

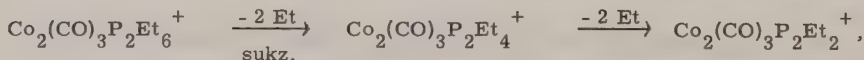


Tabelle 1

Fragmentierungsreihe von $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PEt}_3]_2$ und $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PEt}_3]_2\text{Cd}$

Ion	$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PEt}_3]_2$	$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PEt}_3]_2\text{Cd}$
	relative Intensität ^a	
$\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{P}_2\text{Et}_6\text{Cd}^+$	-	$\ll 1$
$\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{P}_2\text{Et}_6^+$	0,4	-
$\text{Co}_2(\text{CO})_5\text{P}_2\text{Et}_6^+$	2,1	$\ll 1$
$\text{Co}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\text{Et}_6^+$	2,8	0,6
$\text{Co}_2(\text{CO})_3\text{P}_2\text{Et}_6^+$	2,0	0,6
$\text{Co}_2(\text{CO})_2\text{P}_2\text{Et}_6^+$	9,6	1,0
$\text{Co}_2(\text{CO})\text{P}_2\text{Et}_6^+$	19,6	1,3
$\text{Co}_2\text{P}_2\text{Et}_6^+$	3,0	0,2
$\text{Co}_2(\text{CO})_3\text{P}_2\text{Et}_4^+$	22,6	0,7
$\text{Co}_2(\text{CO})_2\text{P}_2\text{Et}_4^+$	8,7	0,6
$\text{Co}_2(\text{CO})\text{P}_2\text{Et}_4^+$	6,9	0,6
$\text{Co}_2\text{P}_2\text{Et}_4^+$	3,9	0,4
$\text{Co}_2(\text{CO})_5\text{P}_2\text{Et}_2^+$	0,6	$\ll 1$
$\text{Co}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\text{Et}_2^+$	15,4	0,7
$\text{Co}_2(\text{CO})_3\text{P}_2\text{Et}_2^+$	12,8	0,6
$\text{Co}_2(\text{CO})_2\text{P}_2\text{Et}_2^+$	5,7	0,4

^a bezogen auf $\text{PH}_2\text{Et}^+ = 100$

Forts. Seite 12

Forts. Tabelle 1

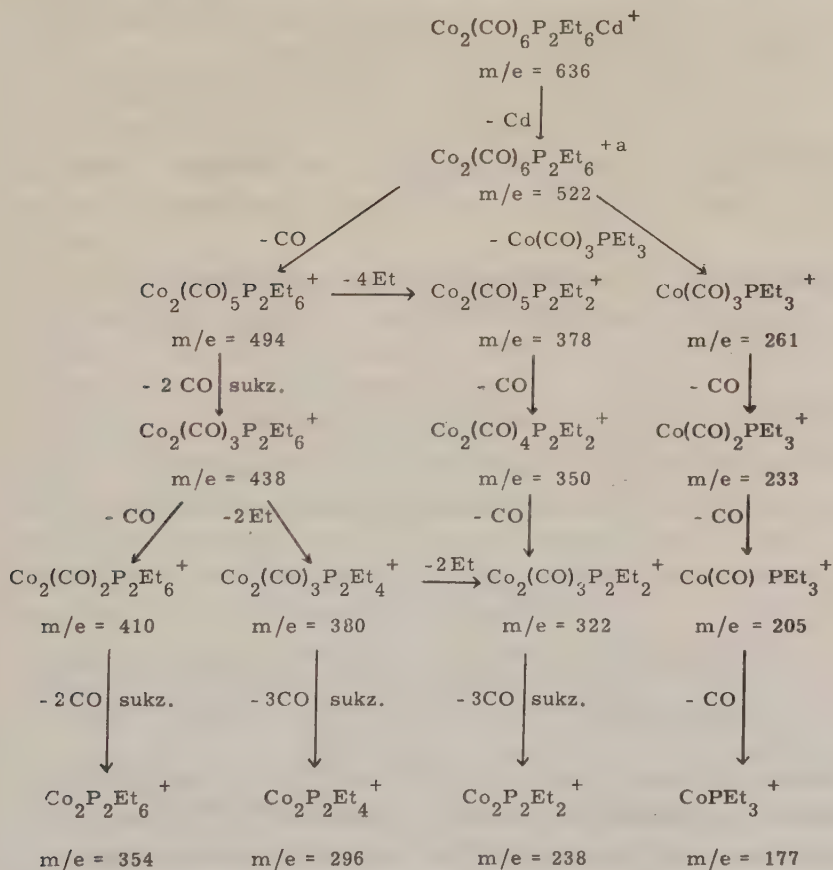
Ion	$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PEt}_3]_2$	$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PEt}_3]_2\text{Cd}$
	relative Intensität ^a	
$\text{Co}_2(\text{CO})\text{P}_2\text{Et}_2^+$	3,2	0,3
$\text{Co}_2\text{P}_2\text{Et}_2^+$	3,2	0,3
$\text{Co}(\text{CO})_3\text{PEt}_3^+$	0,7	0,1
$\text{Co}(\text{CO})_2\text{PEt}_3^+$	9,8	0,3
$\text{Co}(\text{CO})\text{PEt}_3^+$	45,6	2,3
CoPEt_3^+	56,3	3,7
Cd^+	-	4,8
Co^+	27,9	19,2

^a bezogen auf $\text{PH}_2\text{Et}^+ = 100$

entstehen. Da die entsprechenden metastabilen peaks fehlen, kann eine eindeutige Entscheidung nicht getroffen werden. Dagegen läßt sich das Auftreten der Ionen $\text{Co}_2(\text{CO})_n\text{P}_2\text{Et}_4^+$ ($n = 0-2$) zweifelsfrei auf eine sukzessive CO-Abspaltung aus dem Ion $\text{Co}_2(\text{CO})_3\text{P}_2\text{Et}_4^+$ zurückführen.

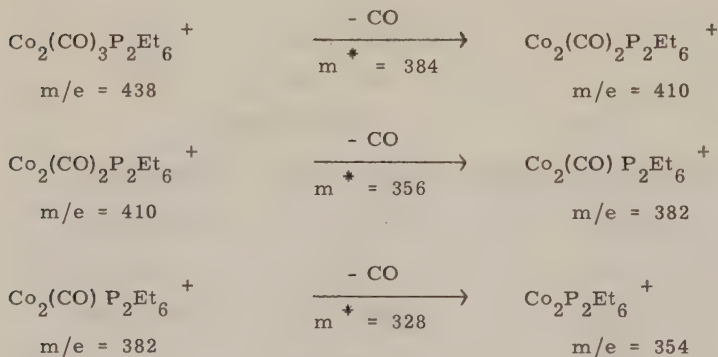
Tabelle 2

Fragmentierungsschema von $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PEt}_3]_2$ und $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PEt}_3]_2\text{Cd}$



tritt im Massenspektrum von $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PEt}_3]_2$ nicht auf.

Tabelle 3

Metastabile peaks im Spektrum von $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PEt}_3]_2\text{Cd}$ 3. IR-Spektren von $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2\text{M}'$ ($\text{L} = \text{PEt}_3, \text{PPh}_3$; $\text{M}' = \text{Cd}, \text{Hg}$)

(Tabelle 4)

Für die Verbindungen $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2\text{M}'$ ($\text{L} = \text{PEt}_3, \text{PPh}_3$; $\text{M} = \text{Cd}, \text{Hg}$) beobachtet man entsprechend einer D_{3d} -Symmetrie ^{37, 40} (Abb. 1) im Bereich der $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingungen zwei charakteristische Absorptionen ($\text{A}_{2u} + \text{E}_u$) bei ca. 1990 und 1930 cm^{-1} . Die schwachen Schultern der E_u -Bande lassen sich nicht zweifelsfrei erklären ³⁷. Da es sich allgemein um Festkörperspektren handelt (nur $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PEt}_3]_2\text{Cd}$ ist in

- 40) H. Krohberger, H. Behrens und J. Ellermann,
J. Organometal Chem. 46, 139 (1972).

CHCl_3 löslich), erscheint eine Aufspaltung der entarteten Schwingung infolge Kristalleffekte denkbar. Nachdem jedoch auch noch im Lösungsspektrum von $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PEt}_3]_2\text{Cd}$ sowohl die E_u als auch die A_{2u} -Bande jeweils eine schwache Schulter aufweist, muß angenommen werden, daß insgesamt eine niedrigere Symmetrie als die der Punktgruppe D_{3d} vorliegt. Bei den schwachen Schultern handelt es sich vermutlich um die eigentlich nur Raman-aktiven $\nu(\text{CO})$ -Banden der Rassen A_{1g} und E_g , sie werden scheinbar infolge Symmetrierniedrigung (nach D_3 bzw. C_{3v}) IR-aktiv.

Darüber hinaus findet man in den kurzwelligen Spektren die charakteristischen Banden der Äthyl- bzw. Phenylgruppen, die eindeutig den Liganden PEt_3 ⁴¹⁾ und PPh_3 ⁴²⁾ zugeordnet werden können, hier aber nicht aufgeführt werden, da sie bereits bekannt sind.

Im langwelligen IR-Bereich zeigen die Verbindungen $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{M}'$ ($\text{M}' = \text{Cd}, \text{Hg}$) neben den Ligandenschwingungen^{43,44)} zwei Absorptionen mittel bis starker Intensität bei ca. 555 und 535 cm^{-1} , die $\delta(\text{CoCO})$ -Schwingungen zugeordnet werden⁴⁰⁾. Eine weitere Bande, die jeweils bei 470 cm^{-1} auftritt und von schwacher Intensität ist, wird versuchsweise der $\nu(\text{CoC})$ der Rasse E_u zugeordnet⁴⁵⁾.

41) J.H.S. Green, Spectrochim. Acta 24A, 137 (1968).

42) G.B. Deacon und J.H.S. Green, Spectrochim. Acta 24A, 845 (1968).

43) J. Goubeau, R. Baumgärtner, W. Koch und U. Müller, Z. anorg. allg. Chem. 337, 174 (1965).

44) J. Ellermann und K. Dorn, Chem. Ber. 98, 2530 (1965).

45) M. Pankowski und M. Bigorgne, C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C, 264, 1382 (1967).

Tabelle 4

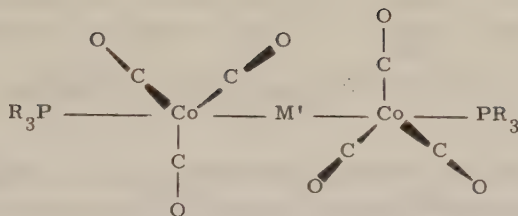
Charakteristische IR - Absorptionen der Komplexe $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2\text{M}'$

(L = PEt_3 , PPh_3 ; M' = Cd, Hg; Absorptionen in cm^{-1})

Verbindung	Zuordnung	Absorptionen	Rasse	Phase	
$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PEt}_3]_2\text{Cd}$	ν (CO)	2005 sSch	$(A_{1g}) ?$	CHCl_3	
		1980 s - m, br	A_{2u}		
		1933 sst	E_u		
		1908 sSch	$(E_g) ?$		
$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{Cd}$	ν (CO)	2015 s	$(A_{1g}) ?$	KBr	
		1988 s-m	A_{2u}		
		1944 Sch	E_u		
		1929 sst			
		1902 mSch			
	δ (CoCO)	556 m-st		Nujol	
		535 m-st			
	ν (CoC)	470 s-m	E_u		
	$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{Hg}$	ν (CO)	2026 Sch	$(A_{1g}) ?$	KBr
			1994 s-m	A_{2u}	
1952 mSch			E_u		
1938 sst					
1911 s					
δ (CoCO)		554 m	$(E_g) ?$	Nujol	
		535 m-st			
ν (CoC)		470 s-m	E_u		

Abkürzungen: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach,
Sch = Schulter, br = breit

Abb. 1



(R = Et, Ph ; M' = Cd, Hg)

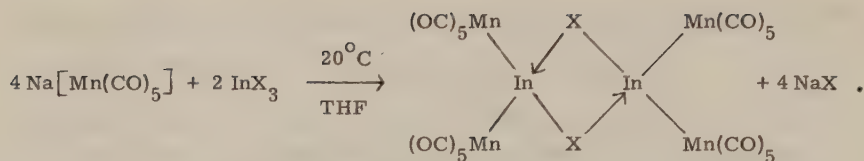
II. Über neue Reaktionen von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und von substituierten Kobaltcarbonylen mit Metallhalogeniden der III. Hauptgruppe

1. Darstellung und Eigenschaften von $\{[\text{Co}(\text{CO})_4]_2 \text{InCl}\}_2$, $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2 \text{InCl}$ und $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2 \text{InCl}$ (DP = 1, 2-Bis (diphenylphosphin)-äthan $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PPh}_2$)

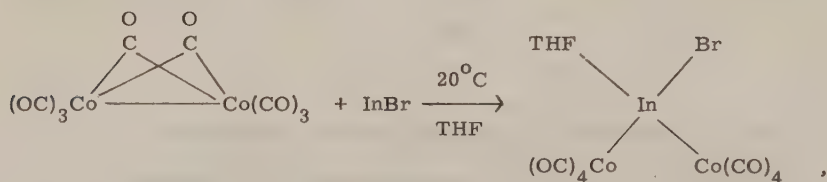
Bei der Reaktion von $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ mit InX_3 (X = Cl, Br) bilden sich nach A. T. T. Hsieh und M. J. Mays^{46, 47)} die dimeren Komplexe $\{[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2 \text{InX}\}_2$:

46) A. T. T. Hsieh und M. J. Mays, Inorg. nucl. Chem. Letters 7, 223 (1971).

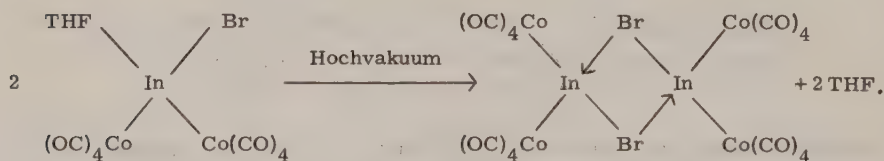
47) A. T. T. Hsieh und M. J. Mays, J. C. S. Dalton 1972, 516.



Zu einem ähnlichen Halogen-verbrückten, zweikernigen Indium-Komplex gelangten D.J. Patmore und W.A.G. Graham ^{48, 49)} bei der Einwirkung von InBr auf $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in THF, wobei sich als Zwischenprodukt das instabile THF-Addukt $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{InBr} \cdot \text{THF}$ bildet,



das sich unter Abspaltung von THF zu $\{[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{InBr}\}_2$ dimerisiert:

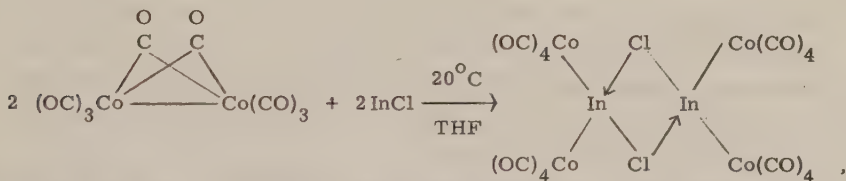


48) D.J. Patmore und W.A.G. Graham, Chem. Commun. 1965, 591.

49) D.J. Patmore und W.A.G. Graham, Inorg. Chem. 5, 1586 (1966).

In Ergänzung zu diesen Versuchen soll nun untersucht werden, ob auch im Falle des InCl der entsprechende Chlor-verbrückte, zweikernige Indium-Komplex entsteht.

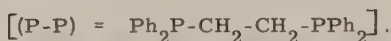
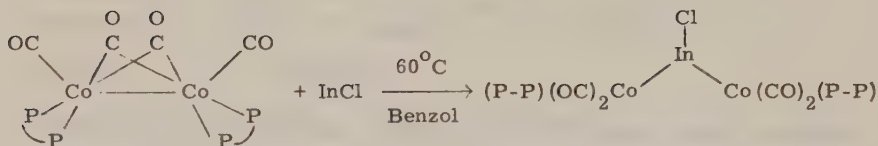
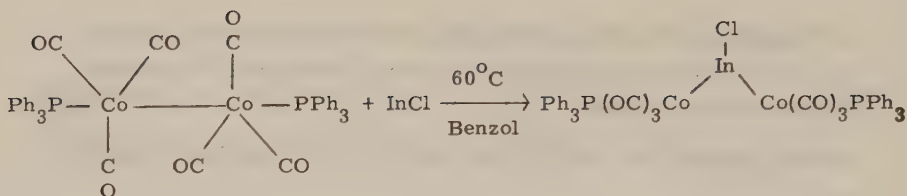
Hierzu setzt man nun $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit InCl in THF bei Raumtemperatur um,



wobei das dimere, gelbe $\{[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{InCl}\}_2$ gebildet wird, das in THF, Benzol, CHCl_3 und CH_2Cl_2 sehr leicht, in Petroläther und n-Pentan dagegen mäßig löslich ist. Die relativ luftstabile Verbindung zeigt in CHCl_3 keinerlei Leitfähigkeit. Ihre dimere Struktur wird durch osmotrische Molekulargewichtsbestimmung in CHCl_3 bewiesen. Die monomere Form, die A. T. T. Hsieh und M. J. Mays⁵⁰⁾ bei der Umsetzung von $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$ mit InCl bei 20°C in THF erhielten, erscheint daher unwahrscheinlich.

Monomere Typen entstehen dagegen, wenn man an Stelle von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ die beiden substituierten Kobaltcarbonyle $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$ und $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2$ mit InCl bei 60°C in Benzol umsetzt:

50) A. T. T. Hsieh und M. J. Mays, J. Organometal. Chem. 37, 9 (1972).



Hierbei ist es wichtig, das InCl in geringem Überschuß zu verwenden, da dieses unter den genannten Versuchsbedingungen teilweise zu metallischem Indium und InCl_3 disproportioniert.

Die in guten Ausbeuten anfallenden gelben Komplexe $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{InCl}$ und $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2\text{InCl}$ sind in THF, Benzol, CHCl_3 und CH_2Cl_2 leicht, in Petroläther praktisch unlöslich.

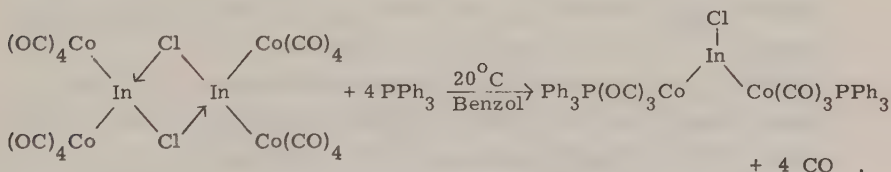
Leitfähigkeitsmessungen in CHCl_3 sprechen für den Nichtelektrolytcharakter der beiden Verbindungen. Osmometrische Molekulargewichtsbestimmungen in CHCl_3 zeigen, daß diese Komplexe monomer strukturiert sind. Dagegen führen massenspektrometrische Untersuchungen zu keinem Erfolg, da die genannten Verbindungen nicht unzersetzt verdampfen, so daß man hauptsächlich nur die Fragmentierungen der Phosphin-Liganden erhält. Führt man die Umsetzungen von $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$ und $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2$ mit InCl in THF durch, so erhält man die gleichen Verbindungen wie in

Benzol, d. h. es erfolgt keine Dimerisierung; ebenso konnten keine THF-Addukte beobachtet werden.

Das unterschiedliche Verhalten von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und den Phosphin-substituierten Verbindungen gegenüber InCl beruht darauf, daß die $\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$ - bzw. $\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}$ -Gruppen bessere π -Donatoren zum Indium sind als der $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Rest.

Dies wurde von S.R.A. Bird, J.D. Donaldson und A.F. LeC. Holding⁵¹⁾ am Beispiel des $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{SnCl}_2$ bewiesen, bei dem die chemische Verschiebung δ auf Grund von Mößbauer-Spektren nach Substitution eines transständigen CO-Moleküls durch PPh_3 von 1,74 auf 1,84 $\text{mm} \cdot \text{sec}^{-1}$ ansteigt.

In den bisher in der Literatur noch nicht beschriebenen Komplexen $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{InCl}$ und $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2\text{InCl}$ liegen gewinkelte Co-In-Co-Bindungen mit sp^2 -hybridisiertem Indium vor. Der stärkere π -Donatorcharakter der $\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$ - bzw. der $\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}$ -Gruppe stabilisiert somit das sp^2 -hybridisierte Indium besser als der $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Rest. $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{InCl}$ bildet sich auch, wenn man im dimeren $\{[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{InCl}\}_2$ bei Raumtemperatur 4 CO-Gruppen durch PPh_3 substituiert:



Hierbei werden genau 4 Mol CO/Mol $\{[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{InCl}\}_2$ freigesetzt. Gerade diese Reaktion zeigt nochmals in eindrucksvoller Weise, daß bei der CO-Substitution durch PPh_3 die dimere Ausgangsverbindung

51) S.R.A. Bird, J.D. Donaldson und A.F. LeC. Holding,
Inorg. chim. Acta 8, 149 (1974).

$\{[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{InCl}\}_2$ in den monomeren Komplex $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{InCl}$ übergeht. Während $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{InCl}$ unter N_2 bei Raumtemperatur wochenlang stabil ist, wird $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2\text{InCl}$ relativ leicht oxidiert.

2. IR- Spektren von $\{[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{InCl}\}_2$, $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{InCl}$ und $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2\text{InCl}$ (DP = $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PPh}_2$) (Tabelle 5)

Das kurzwellige IR-Spektrum der in CHCl_3 gelösten Verbindung $\{[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{InCl}\}_2$ zeigt im CO-Valenzschwingungsbereich sechs Banden. Unter Zugrundelegung einer lokalen C_{3v} -Symmetrie für den $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Rest wären drei IR-aktive $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen ($2\text{A}_1 + \text{E}$) zu erwarten. Modellbetrachtungen für das Gesamtmolekül ergeben eine Symmetrie der Punktgruppe C_s . Das würde bedeuten, daß das Gesamtmolekül insgesamt 16 $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen geben sollte. Tatsächlich werden jedoch nur 6 Banden beobachtet. Eine Strukturaussage ist daher nicht möglich. Es sieht so aus, als wenn 2 benachbarte $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Koordinationspolyeder (lokale Symmetrie C_{3v}) noch miteinander koppeln. Das Auftreten zusätzlicher Banden im Festkörper-IR-Spektrum entspricht weitgehend den Erwartungen für eine C_s -Symmetrie. D.J. Patmore und W.A.G. Graham ^{48,49)} beobachteten für Verbindungen des Typs $\{[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{InBr}\}_x$ $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen, die im gleichen Frequenzbereich liegen. Das IR-Spektrum von $\{[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{InCl}\}_2$ entspricht im $\nu(\text{CO})$ -Bereich weitgehend dem von $\text{In}_3\text{Br}_3\text{Co}_4(\text{CO})_{16}$ ⁴⁹⁾. Im langwelligen Bereich zeigt die Verbindung $\{[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{InCl}\}_2$ eine intensive Bande bei 552 cm^{-1} , die einer $\delta(\text{CoCO})$ zuzuordnen ist.

Die Verbindung $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{InCl}$ zeigt im kurzwelligen IR-Spektrum entsprechend einer lokalen C_{3v} -Symmetrie des $\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$ -Restes zwei scharfe Banden ($\text{A}_1 + \text{E}$) bei ca. 2010 und 1960 cm^{-1} .

Bei dem DP-substituierten Komplex $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2\text{InCl}$ werden die erwarteten $\nu(\text{CO})$ ebenfalls beobachtet. Auf Grund des Intensitätsverhältnisses der beiden $\nu(\text{CO})$ -Banden ist in diesem Falle eine Rassenzuordnung nach A'(st) und A''(sst) möglich. Eine Wechselwirkung der beiden $\text{Co}(\text{CO})_2$ -Gruppen kann ausgeschlossen werden, da weder in Lösung noch im Festzustand eine Aufspaltung auftritt.

Im langwelligen Bereich zeigen die beiden Verbindungen

$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{InCl}$ und $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2\text{InCl}$ je eine Absorption bei ca. 560 und 554 cm^{-1} , die eindeutig einer $\delta(\text{CoCO})$ zuzuschreiben ist.

Eine weitere Zuordnung der $\delta(\text{CoCO})$ ist nicht möglich, da diese von den substituentenabhängigen Schwingungen überdeckt werden ^{43, 44}).

Tabelle 5

Charakteristische IR-Absorptionen der Komplexe $\{[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{InCl}\}_2$, $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{InCl}$ und $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2\text{InCl}$ (DP = $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PPh}_2$; Absorptionen in cm^{-1}).

Verbindung	Zuordnung	Absorptionen	Rasse	Phase
$\{[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{InCl}\}_2$	$\nu(\text{CO})$	2092 st	br	KBr
		2060 m-st		
		2045 Sch		
		2035 stSch		
		2025 sst		
		2013 sst		
		1997 sst		
		1990 stSch		
	$\nu(\text{CO})$	2094 st		CHCl_3
		2058 m		
		2040 mSch		
		2025 sst		

Forts. Tabelle 5

Verbindung	Zuordnung	Absorptionen	Rasse	Phase
^a [Co(CO) ₃ PPh ₃] ₂ InCl	δ (CoCO)	2014 sst 2010 sSch	A ₁ E A ₁ E	KBr
		552 sst		
	ν (CO)	2010 mSch 1956 sst		Nujol CHCl ₃
	δ (CoCO)	562		
	ν (CO)	2005 Sch 1965 sst		
^b [Co(CO) ₃ PPh ₃] ₂ InCl	ν (CO)	2010 m 1950 sst, br	A ₁ E A ₁ E	KBr
	δ (CoCO)	561 m-st		Nujol CHCl ₃
	ν (CO)	2011 s 1961 sst		
[Co(CO) ₂ DP] ₂ InCl	ν (CO)	1960 st 1905 sst	A' A'' A' A''	KBr
	δ (CoCO)	554 st		Nujol CHCl ₃
	ν (CO)	1970 m 1918 m-st		

Abkürzungen:

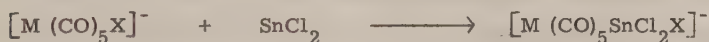
sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter
br = breit

^a Darstellung aus [Co(CO)₃PPh₃]₂ und InCl

^b Darstellung aus {[Co(CO)₄]₂InCl}₂ und PPh₃

III. Über neue Reaktionen von substituierten Kobaltcarbonylen mit Metallhalogeniden der IV. Hauptgruppe

Zinn(+II)halogenide reagieren mit Halogeno-pentacarbonyl-metallat-anionen ⁵²⁾ der VI. Nebengruppe und deren Substitutionsprodukten unter Spaltung der Metall - Halogen - Bindungen:



(M = Cr, Mo, W ; X = Cl ; M = Cr ; X = Br)



(X = Cl , Br).

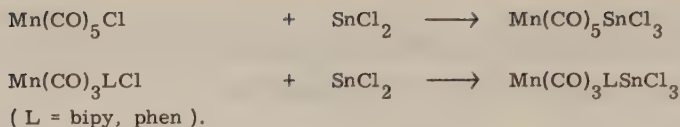
Die durch Einschiebung gebildeten unsubstituierten Anionen $[M(CO)_5SnCl_3]^-$ (M = Cr, Mo, W) sind identisch mit den Verbindungen, die Th. Kruck und H. Breuer ⁵³⁾ aus $M(CO)_6$ (M = Cr, Mo, W) und $SnCl_3^-$ bzw. J. K. Ruff ⁵⁴⁾ auf photochemischem Wege aus den Hexacarbonylen und $(Ph)_4AsSnCl_3$ erhalten konnten.

In der gleichen Weise reagiert $SnCl_2$ auch mit den entsprechenden unsubstituierten und substituierten isoelektronischen Neutralkomplexen des Mangans ⁵²⁾:

52) H. Behrens und H. Burkon, unveröffentlichte Ergebnisse.

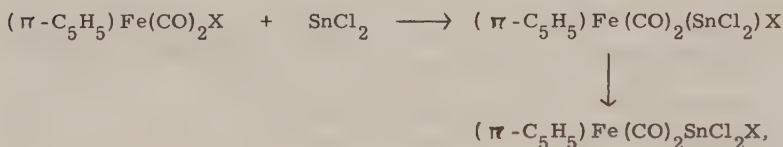
53) Th. Kruck und H. Breuer, Chem. Ber. 107, 323 (1974).

54) J. K. Ruff, Inorg. Chem. 6, 1502 (1967).



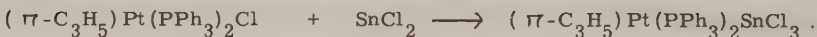
$\text{Mn(CO)}_5\text{SnCl}_3$ konnte auch von R.D. Gorisch⁵⁵⁾ durch Umsetzung von $(\text{PPh}_3)_3\text{SnCl}$ mit $\text{Na}[\text{Mn(CO)}_5]$ und anschließender Chlorierung dargestellt werden.

Wie am Beispiel der Halogenokomplexe $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe(CO)}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl, J}$) nachgewiesen werden konnte, läßt sich SnCl_2 auch in die Fe-Cl- bzw. Fe-J- Bindung einschieben⁵⁶⁾,



wobei sich zunächst ein Komplex bildet, in dem das SnCl_2 koordinativ an das Übergangsmetall gebunden ist. Anschließend erfolgt eine intramolekulare Wanderung des Halogens vom Übergangsmetall zum Zinn⁵⁷⁾.

Eine weitere Möglichkeit, SnCl_2 in eine Metall-Halogen-Bindung einzuschieben, fanden J.N. Crosby und R.D.W. Kemmitt⁵⁸⁾ am Beispiel des $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pt(PPh}_3)_2\text{Cl}$:



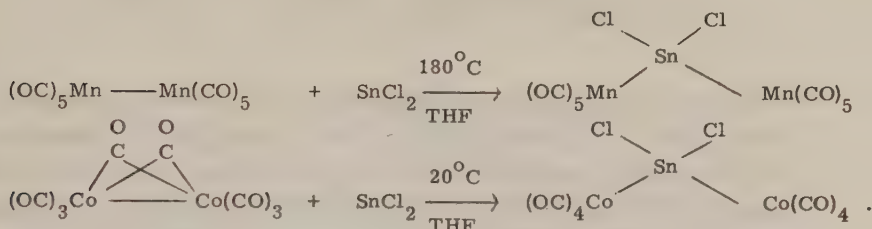
55) R.D. Gorisch, J. Amer. chem. Soc. 84, 2486 (1962).

56) F. Bonati und G. Wilkinson, J. chem. Soc. (A) 1964, 179.

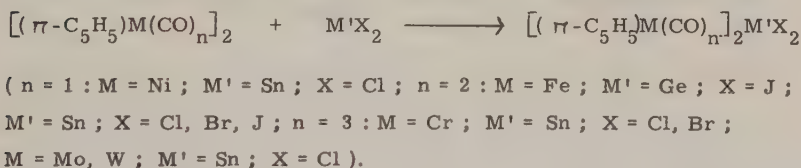
57) A.R. Manning, Chem. Commun. 1966, 906.

58) J.N. Crosby und R.D.W. Kemmitt, J. Organometal. Chem. 26, 277 (1971).

In der gleichen Weise vermag SnCl_2 auch Metall- Metall- Bindungen zu spalten, was D.J. Patmore und W.A.G. Graham ^{59, 60)} an den Reaktionen mit $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ bzw. $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ zeigen konnten:



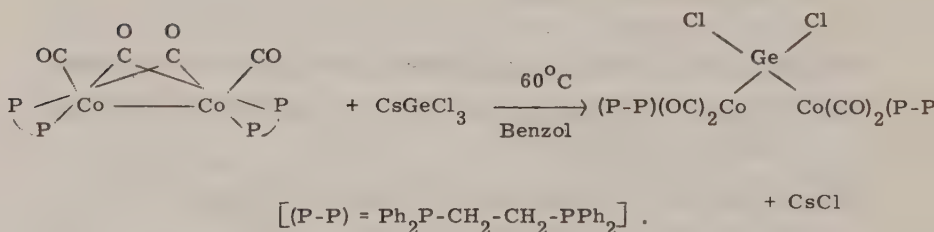
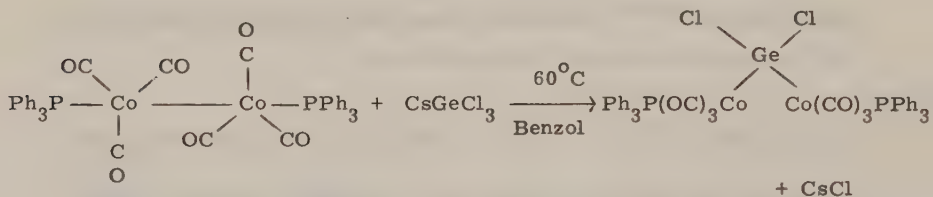
Andere Autoren ⁶⁰⁻⁶³⁾ übertrugen diese Insertierungen mit SnX_2 und GeJ_2 auch auf substituierte Metallcarbonyle:



-
- 59) D.J. Patmore und W.A.G. Graham, Inorg. Chem. 5, 1405 (1966).
- 60) J. Hoyano, D.J. Patmore und W.A.G. Graham, Inorg. nucl. Chem. Letters 4, 201 (1968).
- 61) N. Flitcroft, D.A. Harbourne, J. Paul, P.M. Tucker und F.A.G. Stone, J. chem. Soc. (A) 1966, 1130.
- 62) A.N. Nesmeyanov, L.G. Makarova und V.N. Vinogradova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 6, 1449 (1972).
- 63) Th. Kruck, H. Breuer und F.J. Becker, Z. Naturforschg. 29b, 55 (1974).

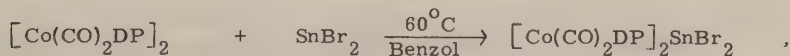
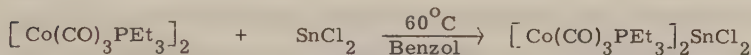
1. Darstellung und Eigenschaften von $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2\text{M}'\text{Cl}_2$
(L = PEt_3 , PPh_3 ; $\text{M}' = \text{Ge}, \text{Sn}$) und $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2\text{M}'\text{X}_2$
(DP = $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PPh}_2$; $\text{M}' = \text{Ge}, \text{Sn}$; X = Cl, Br)

GeCl_2 , das als Caesium-trichlorogermanat (+II) CsGeCl_3 verwendet wird, reagiert mit $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$ und $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2$ in Benzol bei 60°C in praktisch quantitativen Ausbeuten zu den beiden, bisher in der Literatur noch nicht beschriebenen GeCl_2 -verbrückten, gelben, schön kristallisierten Komplexen $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{GeCl}_2$ und $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2\text{GeCl}_2$:



Im Falle des $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2\text{GeCl}_2$ setzt die Reaktion schon bei Raumtemperatur ein, es empfiehlt sich jedoch, die Reaktionstemperatur auf 60°C zu erhöhen, um eine quantitative Umsetzung zu gewährleisten.

Besonders leicht reagieren $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PEt}_3]_2$ und $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2$ bei 60°C mit SnCl_2 bzw. SnBr_2 in Benzol,



wobei in praktisch quantitativen Ausbeuten hellgelbes, kristallines $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PEt}_3]_2\text{SnCl}_2$ und orangerotes, in Nadeln kristallisierendes $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2\text{SnBr}_2$ erhalten werden. Die Komplexe $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{GeCl}_2$, $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2\text{GeCl}_2$, $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PEt}_3]_2\text{SnCl}_2$ und $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2\text{SnBr}_2$ sind unter N_2 wochenlang stabil und in THF, Benzol, CHCl_3 , CH_2Cl_2 leicht, in aliphatischen und cycloaliphatischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich.

In sämtlichen Verbindungen liegen gewinkelte Co-M'-Co-Bindungen mit sp^3 -hybridisiertem Zentralatom M' vor (M' = Ge, Sn).

Leitfähigkeitsmessungen in CHCl_3 zeigen ihren Nichtelektrolytcharakter. Mit Ausnahme des $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PEt}_3]_2\text{SnCl}_2$ scheiterten massenspektrometrische Untersuchungen daran, daß diese beschriebenen Komplexe nicht unzersetzt verdampfen.

Eine Registrierung des Massenspektrums von $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PEt}_3]_2\text{SnCl}_2$ gelingt allerdings nur bei relativ weit geöffnetem Ein- bzw. Austrittsspalt, was zwangszweise zu einer starken Verminderung des Auflösungsvermögens führt. Dementsprechend lassen sich auch nur wenige Fragmente eindeutig charakterisieren.

Zur Identifizierung der Verbindung $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PEt}_3]_2\text{SnCl}_2$ kann jedoch das gegenüber dem Molekülion um eine CO-Gruppe ärmere Fragment $\text{Co}_2(\text{CO})_5\text{P}_2\text{Et}_6\text{SnCl}_2^+$ (m/e = 684, bezogen auf ^{120}Sn und ^{35}Cl) mit

seinem typischen Isotopenmuster herangezogen werden.

Ausgehend von diesem Ion findet dann eine sukzessive CO-Abspaltung statt, wobei alle Fragmente der Reihe $\text{Co}_2(\text{CO})_n\text{P}_2\text{Et}_6\text{SnCl}_2^+$ ($n = 0-5$) registriert werden.

Die Zusammensetzung der beschriebenen Komplexe kann auch durch osmotrische Molekulargewichtsbestimmungen in CHCl_3 bestätigt werden.

2. IR- Spektren von $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2\text{M}'\text{Cl}_2$ ($\text{L} = \text{PEt}_3, \text{PPh}_3$; $\text{M}' = \text{Ge}, \text{Sn}$) und $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2\text{M}'\text{X}_2$ ($\text{M}' = \text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) (Tabelle 6)

Die Festkörper-IR-Spektren von $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PEt}_3]_2\text{SnCl}_2$ und $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{GeCl}_2$ zeigen 5-6 $\nu(\text{CO})$ - Banden. Dementsprechend besitzen die Verbindungen im Festzustand eine niedrige Symmetrie (möglicherweise eine der Punktgruppen C_{2v} , C_s und C_1). Die IR-Spektren der in CHCl_3 gelösten Substanzen zeigen überraschenderweise nur 3 $\nu(\text{CO})$ - Banden, von denen eine jeweils nur als Schulter auftritt. Anzahl und Intensitätsverhältnisse der Banden deuten darauf hin, daß die $\text{M}'\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}$ - Einheiten ($\text{M}' = \text{Ge}, \text{Sn}$) nicht miteinander koppeln und eine lokale Pseudo- C_{3v} - Symmetrie besitzen ($\text{C}_{3v} \rightarrow \text{C}_s$; $\text{A}_1 \rightarrow \text{A}'$; $\text{E} \rightarrow \text{A}' + \text{A}''$). Auf Grund der beobachteten Intensitäten können die Banden nach fallenden Frequenzen den Rassen A' , A'' und A' versuchsweise zugeordnet werden. Die Absorption der langwelligeren A' - Schwingung erscheint nur als Schulter in der sehr intensiven A'' -Bande. Der Grad der Aufspaltung ist ligandenabhängig, was sich durch Vergleich von $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PEt}_3]_2\text{SnCl}_2$ (schwache Schulter bei 1965 cm^{-1}) mit $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{GeCl}_2$ (starke Schulter bei 1976 cm^{-1}) zeigt. Das Auftreten mehrerer Banden in den kurzwelligen KBr- Spektren ist durch Festkörpereffekte zu erklären.

Im langwelligen Bereich der Nujol -Spektren von $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PEt}_3]_2\text{SnCl}_2$ und $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{GeCl}_2$ findet man als charakteristische Schwingungen

die $\delta(\text{CoCO})$ und $\nu(\text{M'Cl})$ ($\text{M}' = \text{Ge}, \text{Sn}$). Während der PEt_3 -Ligand bei der Zinn- Verbindung im Bereich von $600\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ keine Banden aufweist ⁴¹⁾ und die $\delta(\text{CoCO})$ eindeutig zuzuordnen sind, ist dies bei der PPh_3 -substituierten Germanium-Verbindung nur für die sehr intensive $\delta(\text{CoCO})$ bei 567 cm^{-1} möglich, da die weiteren $\delta(\text{CoCO})$ von Phenylschwingungen ^{43, 44)} überlagert werden.

Für die M'Cl -Absorptionen findet man zwei Banden, die den $\nu_s(\text{M'Cl})$ und $\nu_{as}(\text{M'Cl})$ zuzuordnen sind.

Für die Komplexe $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2\text{GeCl}_2$ und $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2\text{SnBr}_2$ sind bei Annahme einer lokalen C_s -Symmetrie für den $\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}$ -Rest zwei $\nu(\text{CO})$ -Banden annähernd gleicher Intensität im kurzwelligen IR-Spektrum zu erwarten, was sowohl in KBr als auch in Lösung zu beobachten ist.

Da in den langwelligen Spektren von $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2\text{GeCl}_2$ und $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2\text{SnBr}_2$ die $\delta(\text{CoCO})$ im Bereich von $560\text{-}490\text{ cm}^{-1}$ von den Ligandenschwingungen überlagert sind, können keine eindeutigen Aussagen gemacht werden.

Bei $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2\text{GeCl}_2$ findet man erwartungsgemäß zwei $\nu(\text{GeCl})$ -Absorptionen ⁶⁴⁾ bei ca. 360 cm^{-1} .

64) J.R. Feraro, Low Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds, Plenum Press, New York, (1971), S. 135.

Tabelle 6

Charakteristische IR - Absorptionen der Komplexe $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2\text{M}'\text{Cl}$ ($\text{L} = \text{PEt}_3, \text{PPh}_3$; $\text{M}' = \text{Ge}, \text{Sn}$) und $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2\text{M}'\text{X}_2$ ($\text{DP} = \text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PPh}_2$; $\text{M}' = \text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; Absorptionen in cm^{-1}).

Verbindung	Zuordnung	Absorptionen	Rasse	Phase
$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PEt}_3]_2\text{SnCl}_2$	$\nu (\text{CO})$	2015 st		KBr
		1985 Sch		
		1973 st		
		1963 sst		
		1953 st		
		1928 Sch		
	$\delta (\text{CoCO})$	577 s		Nujol
		561 m		
		532 s		
		522 s		
		502 st		
		309 st		
	$\nu (\text{SnCl})$	293 m-st		
	$\nu (\text{CO})$	2024 m	A'	CHCl_3
		1983 sst	A''	
		1965 sSch	A'	
$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{GeCl}_2$	$\nu (\text{CO})$	2030 m		KBr
		1982 sst		
		1970 st		
		1958 m		
		1944 sSch		
	$\delta (\text{CoCO})$	567 m		Nujol
	$\nu (\text{GeCl})$	337 st-sst		^a PE
		326 st		

Forts. Tabelle 6:

Verbindung	Zuordnung	Absorptionen	Rasse	Phase
$[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2\text{GeCl}_2$	v (CO)	2032 m	A'	CHCl_3
		1994 sst	A''	
		1976 Sch	A'	
	v (CO)	2004 st	A'	KBr
		1954 sst	A''	
	δ (CoCO)	584 sst		Nujol
$[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2\text{SnBr}_2$	v (GeCl)	377 st		CHCl_3
		355 sst		
		2014 st	A'	
	v (CO)	1966 sst	A''	KBr
		2005 st	A'	
		1959 sst	A''	

Abkürzungen:

sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach,

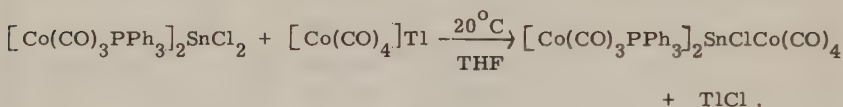
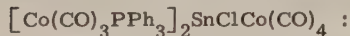
Sch = Schulter, br = breit

^aPE = Polyäthylen

3. Darstellung, Eigenschaften und IR-Spektren (Tabelle 7)

von $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{SnClCo}(\text{CO})_4$

Bei der Umsetzung von $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{SnCl}_2$ mit $[\text{Co}(\text{CO})_4]\text{Tl}$ im Molverhältnis 1 : 1 in THF erhält man bei Raumtemperatur nach wenigen Minuten den tiefroten, relativ stabilen Komplex



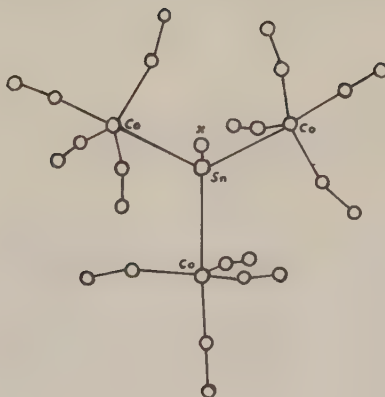
Seine Struktur leitet sich vom Halogeno-tris (tetracarbonylkobalt)-zinn $[\text{Co}(\text{CO})_4]_3\text{SnX}$ ⁶⁵⁾ (X = Cl, Br) ab, in dem nach Untersuchungen von B.P. Bir'yukov und Mitarbeiter ⁶⁶⁾ und R.D. Ball und D. Hall ⁶⁷⁾ das Zinn eine verzerrt tetraedrische Umgebung mit drei $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Resten und einem Halogenatom besitzt (Abb. 2).

65) D.J. Patmore und W.A.G. Graham, Inorg. Chem. 5, 2222 (1966).

66) B.P. Bir'yukov, E.A. Kukhtenkova, Yu.T. Struchkov, K.N. Anisimov, N.E. Kolobova und V.I. Khandozhko, J. Organometal. Chem. 27, 337 (1971).

67) R.D. Ball und D. Hall, J. Organometal. Chem. 52, 293 (1973).

Abbildung 2



Durch quantitative Bestimmung des TiCl wird der Ablauf der Reaktion im Sinne der Gleichung bestätigt. Das in THF, Benzol, CH_2Cl_2 leicht und in Petroläther schwer lösliche $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{SnClCo}(\text{CO})_4$ zeigt keinerlei Elektrolytcharakter. Osmometrische Molekulargewichtsbestimmungen in CHCl_3 bestätigen die angenommene Zusammensetzung.

Die Verbindung $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{SnClCo}(\text{CO})_4$ zeigt im $\nu(\text{CO})$ -Bereich sowohl im Festkörper-KBr-Spektrum als auch in Lösung mehrere Banden, die wegen Überlagerung der $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen der $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ und $\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$ - Reste nicht eindeutig zugeordnet werden können.

Versuchsweise kann man die Schwingung bei 2086 cm^{-1} der $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ -Gruppe und die bei ca. 1990 cm^{-1} dem $\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$ - Rest zuschreiben.

Tabelle 7

Charakteristische IR - Absorptionen des Komplexes

$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{SnClCo}(\text{CO})_4$ im $\nu(\text{CO})$ - Bereich

(Absorptionen in cm^{-1})

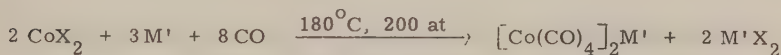
Zuordnung	KBr	CHCl_3
$\nu(\text{CO})$	2086 st	2086 s-m
	2040 st	2042 s-m
		2030 Sch]
	2020 st	2024 m]
	2004 st]	2005 Sch]
	1990 st]	1992 sst]
	1972 sst] br	1979 Sch]
	1963 m]	1971 Sch]
	1964 st]	1960 Sch]

Abkürzungen: sst = sehr stark, st = stark, m =
mittel, s = schwach, Sch = Schulter,
br = breit

IV. Neue Hochdrucksynthesen verschiedener Kobaltcarbonylkomplexe

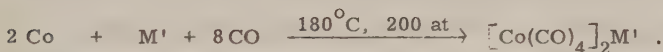
Wie bereits erwähnt, konnten W. Hieber und Mitarbeiter ^{22, 23)}

$[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{M}'$ ($\text{M}' = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) sowohl durch Umsetzung von Kobalt (+II) halogeniden mit M' ,

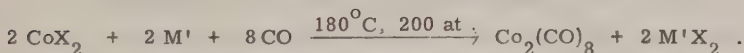


($\text{X} = \text{Br}, \text{J}$),

als auch durch Totalsynthese aus metallischem Kobalt, M' und CO darstellen:



Bei diesen Hochdrucksynthesen ist es entscheidend, daß die Metalle der II. Nebengruppe stets im Überschuß zugegen sind, da sonst nur Bildung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ erfolgt:

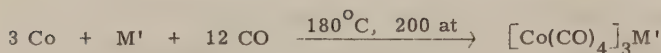


Hieraus kann man schließen, daß bei den Hochdrucksynthesen von

$[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{M}'$ zunächst $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bzw. intermediär das kurzlebige Radikal $\dot{\text{Co}}(\text{CO})_4$ auftritt, das hernach mit dem im Überschuß vorhandenen Zn, Cd und Hg weiterreagiert.

Für diesen Reaktionsmechanismus spricht auch die Beobachtung ²²⁾, daß bei der Umsetzung von Hg mit CoX_2 das $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$ nur an der Oberfläche des flüssigen Hg entsteht, das sich mit dem Halogen nicht gleichmäßig mischen läßt. Der Überschuß an Hg bedingt somit die Bildung des $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$.

Im übrigen reagieren Co, In bzw. Tl und CO bei 180°C und 200 at²²⁾ im Sinne der Gleichung,



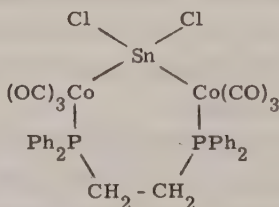
(M' = In, Tl),

wobei im Falle des Tl auch die Darstellung von $[\text{Co}(\text{CO})_4]\text{Tl}$ gelingt, wenn man Co und Tl im Atomverhältnis 1 : 1 verwendet.

Im letzten Teil der Arbeit soll gezeigt werden, daß nicht nur die Metalle der II. Nebengruppe sowie In bzw. Tl mit metallischem Kobalt bei 180 - 200°C reagieren, sondern auch Halogenide der III. und IV. Hauptgruppe, wie InCl und SnCl₂, wobei sich $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{InCl}$ und $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{SnCl}_2$ bilden.

Weiterhin erhält man durch Hochdrucksynthese das substituierte Kobaltcarbonyl $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$, wenn man Kobalt mit PPh₃ und CO zur Reaktion bringt.

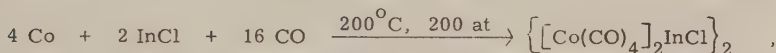
Darüber hinaus ist es sogar möglich, $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{SnX}_2$ (X = Cl, Br, J) in einem einzigen Reaktionsgang zu erhalten, wenn man metallisches Kobalt mit PPh₃ und SnX₂ bei 200°C und 200 at mit CO umsetzt. Schließlich läßt sich durch Hochdrucksynthese auch der Phosphin-verbrückte Komplex



aus metallischem Kobalt, $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PPh}_2$, SnCl₂ und CO unter den gleichen Reaktionsbedingungen darstellen.

1. Darstellung von $\{[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{InCl}\}_2$

Bringt man metallisches Kobalt und InCl in möglichst feiner Verteilung im Molverhältnis 1 : 2 bei 200 at CO-Druck zur Reaktion, so entsteht gemäß,

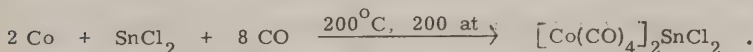


in guter Ausbeute gelbes, kristallines $\{[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{InCl}\}_2$, das identisch ist mit der gleichen Verbindung, die durch Einschlebung von InCl in $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (Seite 19) erhalten werden konnte. Die Identität ergibt sich aus den Analysenwerten, Molekulargewichten und

den analogen Löslichkeitsverhältnissen. Die Hochdrucksynthese von $\{[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{InCl}\}_2$ bietet den Vorteil, Lösungsmittelfrei arbeiten zu können, wodurch eine Disproportionierung des InCl in Indium und InCl_3 vermieden wird.

2. Darstellung von $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{SnCl}_2$

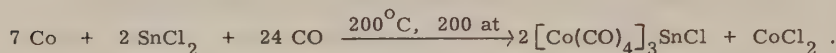
Verwendet man an Stelle von InCl wasserfreies SnCl_2 , so erhält man bei der Hochdrucksynthese unter den gleichen Reaktionsbedingungen in praktisch quantitativer Ausbeute tiefrote Kristalle von $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{SnCl}_2$:



Der in allen gebräuchlichen organischen Solventien gut lösliche Komplex, in dem eine gewinkelte Co-Sn-Co-Bindung mit sp^3 -hybridisiertem Zinn vorliegt, konnte schon früher von D. J. Patmore und

W.A.G. Graham⁵⁹⁾ aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und SnCl_2 dargestellt werden.

Zur Charakterisierung wurde insbesondere auch das Massenspektrum aufgenommen, das bisher in der Literatur noch nicht beschrieben ist. Aus diesem ergibt sich eindeutig, daß bei der Reaktion von Kobalt mit SnCl_2 bei 200°C und 200 at CO außer $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{SnCl}_2$ als Hauptprodukt auch kleine Anteile (1-2 %) von $[\text{Co}(\text{CO})_4]_3\text{SnCl}$ gebildet werden:



Eine Trennung der beiden Verbindungen ist wegen gleicher Löslichkeiten in Petroläther und n-Pentan nicht möglich. Erhöht man die Reaktionstemperatur auf 300°C und verändert das Molverhältnis auf 2 : 1, so werden die Anteile an $[\text{Co}(\text{CO})_4]_3\text{SnCl}$ deutlich erhöht. Das bei dieser Umsetzung gebildete wasserfreie CoCl_2 konnte qualitativ nachgewiesen werden.

3. Massenspektrum von $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{SnCl}_2$

Durch die starke Überlagerung der Fragmente aus den Abbauprozessen der beiden Komplexe $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{SnCl}_2$ und $[\text{Co}(\text{CO})_4]_3\text{SnCl}$ wird die Interpretation des Spektrums wesentlich erschwert, was insbesondere genaue Intensitätsangaben nicht zuläßt.

Während das Molekülion der Verbindung $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{SnCl}_2$ nicht auftritt, wird das um eine CO- Gruppe ärmere Fragment $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{SnCl}_2^+$ beobachtet ($m/e = 504$, bezogen auf ^{120}Sn und ^{35}Cl), das dann der sukzessiven CO- Eliminierung unterliegt, wobei die vollständige Reihe der Ionen $\text{Co}_2(\text{CO})_n\text{SnCl}_2^+$ ($n = 0 - 6$) registriert wird. Neben dieser Fragmentierungsreihe können die Ionen des Typs

$\text{Co}(\text{CO})_n\text{SnCl}_2^+$ ($n = 0, 1$) die Identifizierung des Komplexes $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{SnCl}_2$ stützen, wobei die Peakgruppe des Fragments CoSnCl_2^+ als besonders charakteristisch angesehen werden kann, da sie von keinen weiteren Signalen überlagert wird.

Während die Ionen des Typs $\text{Co}_3(\text{CO})_n\text{SnCl}^+$ ($n = 0-11$) zweifelsfrei der Verbindung $[\text{Co}(\text{CO})_4]_3\text{SnCl}$ zuzuordnen sind, können die Bruchstücke $\text{Co}_2(\text{CO})_n\text{SnCl}^+$ ($n = 0-8$) und $\text{Co}(\text{CO})_n^+$ ($n = 0-4$) aus beiden Komplexen stammen.

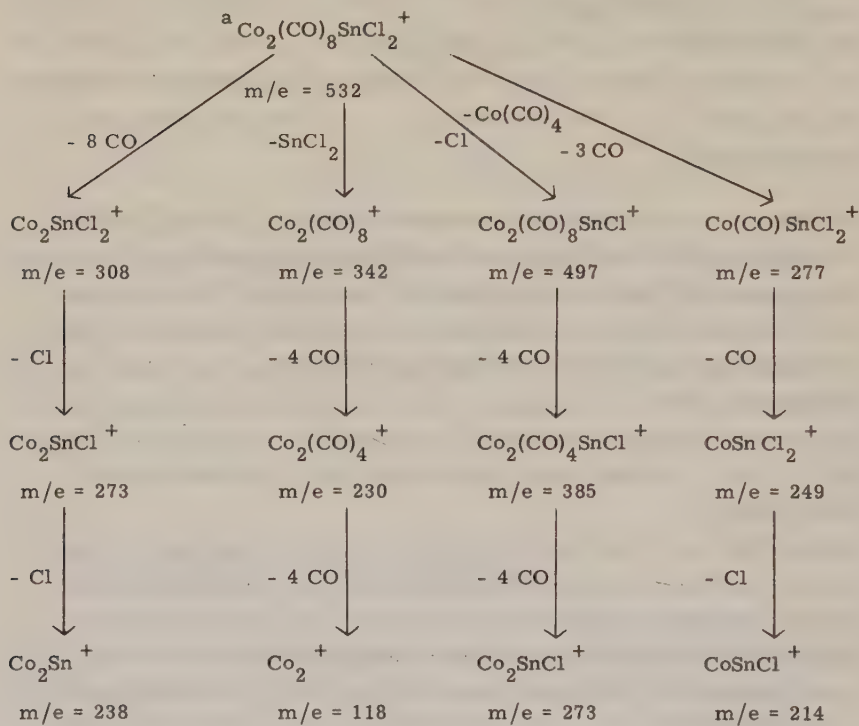
Im bisher nicht veröffentlichten Massenspektrum von $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{SnCl}_2$ tritt als schwerstes Ion das gegenüber dem Molekülion um eine CO - Gruppe ärmere Fragment $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{SnCl}_2^+$ auf ($m/e = 504$, bezogen auf ^{120}Sn und ^{35}Cl). Wie zu erwarten, erfolgt daraus sukzessive CO - Abspaltung, wobei alle Ionen des Typs $\text{Co}_2(\text{CO})_n\text{SnCl}_2^+$ ($n = 0-6$) beobachtet werden.

Die primäre Abspaltung von Chlor führt dagegen zum $\text{Co}_2(\text{CO})_8\text{SnCl}^+$ -Ion ($m/e = 497$), aus dem dann wiederum sämtliche CO - Gruppen eliminiert werden.

Während die Sn - freien Ionen $\text{Co}_2(\text{CO})_n^+$ ($n = 6-8$) aus einem Abbau - prozeß resultieren, bei dem im ersten Schritt SnCl_2 abgespalten wird, geht der Fragmentierungsreihe $\text{Co}(\text{CO})_n\text{SnCl}_2^+$ ($n = 0-4$) die Abspaltung einer $\text{Co}(\text{CO})_4$ - Gruppierung voraus. Die wesentlichen Fragmentierungen sind im folgenden Schema (Tabelle 8) zusammengefaßt.

Tabelle 8

Fragmentierungsschema von $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{SnCl}_2$

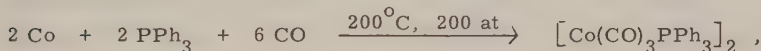


^a tritt im Massenspektrum nicht auf

4. Darstellung von $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$

Wie vor einiger Zeit gezeigt werden konnte ⁶⁸⁾, entstehen bei der Einwirkung von PPh_3 auf $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ je nach Versuchsbedingungen zwei grundsätzlich verschiedene Reaktionsprodukte. Neben dem seit langem bekannten substituierten Kobaltcarbonyl $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$ ^{69, 70)} erhält man bei etwa 30°C in polaren Lösungsmitteln, wie 1,4-Dioxan, den ionogenen Komplex $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ ^{68, 71)}, dessen Elektrolytcharakter durch Leitfähigkeitsmessungen in Aceton und durch Ersatz des $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ -Ions durch andere Anionen, wie $[\text{B}(\text{Ph})_4]^-$, bewiesen werden konnte.

Es war nun von Interesse, welche Verbindung sich bei der Reaktion von metallischem Kobalt mit PPh_3 bei 200°C und 200 at CO bildet. Diesbezügliche Versuche haben ergeben, daß diese Hochdrucksynthese gemäß,



mit ca. 30-proz. Ausbeute an $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$ verläuft. Das IR-Spektrum im CO-Bereich ist mit demjenigen völlig identisch, das O. Vohler ⁷²⁾ und L.M. Bower und M.H.B. Stiddard ³⁷⁾ schon früher beschrieben haben.

68) W. Hieber und W. Freyer, Chem. Ber. 91, 1230 (1958).

69) W. Reppe und W.J. Schweckendiek, Liebigs Ann. Chem. 560, 109 (1948).

70) A. Sacco, Ann. Chimica 43, 495 (1953).

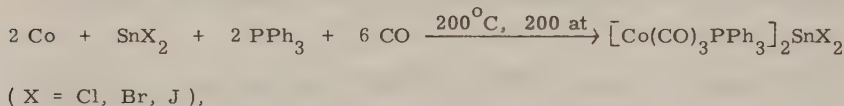
71) A. Sacco, Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. 21, 442 (1956).

72) O. Vohler, Chem. Ber. 91, 1235 (1958).

Wegen der Schwerlöslichkeit von $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$ konnten Molekulargewichtsbestimmungen und Leitfähigkeitsmessungen nicht durchgeführt werden.

5. Darstellung von $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{SnX}_2$ (X = Cl, Br, J)

Nach den erfolgreichen Hochdrucksynthesen von $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{SnCl}_2$ und $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$ wurde weiterhin ein Gemisch von metallischem Kobalt, wasserfreiem SnX_2 (X = Cl, Br, J) und PPh_3 im Molverhältnis 1 : 2 : 4 bei 200°C und 200 at CO- Druck im Autoklaven umgesetzt. Hierbei erhält man gemäß,



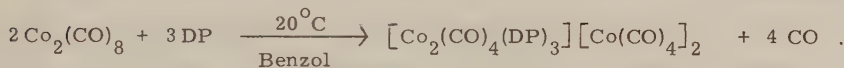
die in ausgezeichneten Ausbeuten entstehenden, in THF, Benzol, CHCl_3 und CH_2Cl_2 leicht löslichen Komplexe $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{SnX}_2$, die bereits früher von anderen Autoren^{51,59)} aus $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$ und SnX_2 , bzw. aus $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{SnX}_2$ und PPh_3 dargestellt wurden. Die Zusammensetzung dieser kovalenten Komplexe wurde auch durch osmotrische Molekulargewichtsbestimmungen in CHCl_3 bestätigt.

6. Darstellung von $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{DP}]\text{SnCl}_2$

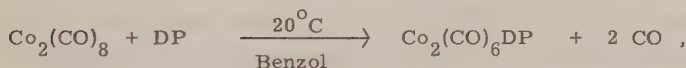
Nach Untersuchungen von A. Sacco⁷³⁾ erfolgt bei der Reaktion von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit DP (DP = $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PPh}_2$) im Molverhältnis 2 : 3

73) A. Sacco, Gazz. chim. ital. 93, 698 (1963).

keine CO- Substitution zu $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2$, sondern Valenzdisproportionierung im Sinne der Gleichung:

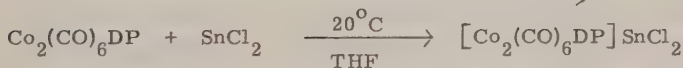


Dagegen ist es nach J. Ellermann und N. Geheeb⁷⁴⁾ möglich, das substituierte, orangefarbene Kobaltcarbonyl $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{DP}$ zu erhalten, wenn man $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und DP im Molverhältnis 1 : 1 umsetzt,



wobei genau 2 Mol CO/Mol $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ eliminiert werden.

Die genannten Autoren konnten weiterhin zeigen, daß $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{DP}$ in der gleichen Weise wie $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$ und $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2$ mit SnCl_2 reagiert:



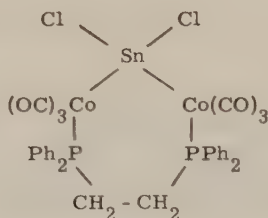
(DP = $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PPh}_2$).

Bringt man nun metallisches Kobalt, wasserfreies SnCl_2 und DP (Molverhältnis 1 : 2 : 1) im Autoklaven bei 200°C und 200 at CO zur Reaktion, so bildet sich bemerkenswerterweise gemäß,



74) J. Ellermann und N. Geheeb, unveröffentlichte Ergebnisse.

ohne Verwendung eines Lösungsmittels, ebenfalls der gleiche orangerote Komplex, für den J. Ellermann und N. Geheeb⁷⁴⁾ folgende Struktur annehmen:



$[\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{DP}]\text{SnCl}_2$ ist in THF, Benzol, CH_2Cl_2 leicht- und in Petrol-äther schwerlöslich. Das in CHCl_3 gemessene Molekulargewicht stimmt mit dem berechneten Wert überein.

7. IR- Spektren der durch Hochdrucksynthese gewonnenen Komplexe (Tabelle 9)

Die Festkörper IR-Spektren der durch Hochdrucksynthese dargestellten Verbindungen stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit mit den Spektren der durch Insertierung^{51, 59, 74)} bzw. Substitution^{59, 68-70)} gewonnenen Komplexe völlig überein.

Lediglich das Spektrum der in CHCl_3 gelösten Verbindung $\{[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{InCl}\}_2$ zeigt weniger $\nu(\text{CO})$ - Absorptionen als dasjenige des durch Insertierung aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und InCl dargestellten Komplexes (Tabelle 5).

Für das $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{DP}]\text{SnCl}_2$ kann auf Grund der beiden scharfen Absorptionen im $\nu(\text{CO})$ - Bereich den nicht miteinander koppelnden $\text{Co}(\text{CO})_3$ - Einheiten eine lokale C_{3v} - Symmetrie $[2 \nu(\text{CO}) : \text{A}_1 + \text{E}]$ zugesprochen werden.

Tabelle 9

Charakteristische IR- Absorptionen der durch Hochdrucksynthese gewonnenen Komplexe (Absorptionen in cm^{-1})

Verbindung	Zuordnung	Absorptionen	Rasse	Phase
$\{[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{InCl}\}_2$	$\nu(\text{CO})$	2095 st	br	KBr
		2075 sSch		
		2032 Sch		
		2000 sst		
		1968 Sch		
	$\delta(\text{CoCO})$	545 m-st		Nujol
		518 s		
		502 s		
	$\nu(\text{CO})$	2095 s-m		CHCl_3
		2080 st		
		2032 Sch		
		2015 sst		
$[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{SnCl}_2$	$\nu(\text{CO})$	2130 Sch		KBr
		2108 st		
		2042 m		
		2034 m		
		2020 sst		
	$\delta(\text{CoCO})$	546 st, br		Nujol
	$\nu(\text{SnCl})$	335 Sch		^a PE
		323 sst		
	$\nu_s + \nu_{as}(\text{CoSn})$	210 sst		
		197 sst		

Forts. Tabelle 9:

Verbindung	Zuordnung	Absorptionen	Rasse	Phase
$[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{SnCl}_2$	ν (CO)	2100 st 2080 m 2041 sst 2026 m 2010 st		CHCl_3
$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$	ν (CO)	2030 s 1970 Sch 1963 Sch 1946 sst 1901 s	$(A_{1g})?$ A_{2u} E_u $(E_g)?$	KBr
	δ (CoCO)	550 m		Nujol
$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{SnCl}_2$	ν (CO)	2024 m-st 1987 Sch 1977 sst 1967 st 1956 m-st		KBr
	δ (CoCO)	557 m		Nujol
	ν (SnCl)	315 Sch 305 sst		a_{PE}
	ν (CoSn)	166 sst		
	ν (CO)	2033 m 1990 sst 1975 Sch	A' A'' A'	CHCl_3

Forts. Tabelle 9 :

Verbindung	Zuordnung	Absorptionen	Rasse	Phase
$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{SnBr}_2$	$\nu(\text{CO})$	2023 m-st		KBr
		1990 Sch		
		1978 sst		
		1967 st		
		1958 st		
		1939 Sch		
	$\delta(\text{CoCO})$	556 m-st		Nujol
	$\nu(\text{SnBr})$	220 st		^a PE
		209 m		
	$\nu(\text{CO})$	2031 m	A'	CHCl_3
		1989 st	A''	
		1970 m Sch	A'	
$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{SnJ}_2$	$\nu(\text{CO})$	2020 m-st		KBr
		1986 Sch		
		1975 sst		
		1964 st		
		1955 st		
		1935 m		
	$\delta(\text{CoCO})$	557 m		Nujol
	$\nu(\text{SnJ})$	168 sst		^a PE
		158 st		
	$\nu(\text{CO})$	2029 m	A'	CHCl_3
		1987 sst	A''	
		1972 Sch	A'	

Forts. Tabelle 9:

Verbindung	Zuordnung	Absorptionen	Rasse	Phase
$[\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{DP}]\text{SnCl}_2$	ν (CO)	2027 m	A_1 E	KBr
		1973 st		
	δ (CoCO)	553 st		Nujol
	ν (SnCl)	301 m		
		289 s	A_1 E	CHCl_3
	ν (CO)	2030 m		
		1982 st		

Abkürzungen:

sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach,

Sch = Schulter, br = breit

^aPE = Polyäthylen

EXPERIMENTELLER TEIL

Arbeitsmethodik

Sämtliche Versuche werden unter sorgfältigem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt. Als Schutzgas wird N_2 verwendet, der mit einer $CrSO_4$ -Lösung nachgereinigt und mit conc. H_2SO_4 , festem KOH und P_4O_{10} getrocknet wird. Bei nahezu allen Umsetzungen dienen dickwandige Einschluß- oder Schlenkrohre als Reaktionsgefäße. Zur Bestimmung eventuell freigesetzter Gase werden die Einschlußrohre an einer Geisslerpumpe nach Töpler geöffnet.

Während die Bestimmung von C und H durch Mikroelementaranalyse erfolgt, werden die Verbindungen zur Analyse des Co und Sn mit conc. H_2SO_4/H_2O_2 oder HNO_3 und zur Analyse des P nach B. Wurtzschmitt⁷⁵⁾ mit Na_2O_2 und Äthylenglykol in der Parr-Bombe aufgeschlossen. Co wird als $CoPy_4(SCN)_2$ (Py = Pyridin), P als $Mg_2P_2O_7$ und Sn als SnO_2 ausgewogen. Hg und Cd werden als Sulfide gefällt. Die Halogene werden nach W. Schöninger⁷⁶⁾ oder potentiometrisch bestimmt.

Die IR- Spektren der beschriebenen Verbindungen sind mit einem Beckman IR -7 Doppelstrahl-Infrarot-Spektrometer mit NaCl- und CsJ- Austauschoptik, die FIR- Spektren mit einem Polytec Fourierspektralphotometer FIR 30 A und die Massenspektren mit einem Varian CH-5 Massenspektrometer (70 eV, Direkteinlaß : $[Co(CO)_3PEt_3]_2$ 118°C , $[Co(CO)_3PEt_3]_2Cd$ 140°C , $[Co(CO)_4]_2SnCl_2$ 18°C , $[Co(CO)_3PEt_3]_2SnCl_2$ 60°C) aufgenommen. Die Molekulargewichte werden osmometrisch mit

75) B. Wurtzschmitt, Chemiker-Ztg. 74, 27 (1950).

76) W. Schöninger, Mikrochim. Acta 1956, 869.

einem Mechrolab Osmometer 301 A, und die Leitfähigkeiten mit einem WTW LF 39 T gemessen.

I. Darstellung der Ausgangsverbindungen

$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PEt}_3]_2$ erhält man nach W. Hieber und W. Freyer⁷⁷⁾ aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und PEt_3 durch Rühren in Benzol bei 60°C . Nach Abziehen des Lösungsmittels werden die zurückbleibenden dunkelroten Kristalle aus Benzol umkristallisiert, mit Petroläther gewaschen und getrocknet.

$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$ erhielten die gleichen Autoren⁶⁸⁾ bei der Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit PPh_3 in Petroläther, wobei die Temperatur nicht über 40°C ansteigen darf. Durch Waschen mit Aceton wird das nach 2 Tagen entstandene $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$ von überschüssigem PPh_3 befreit.

Zur Darstellung von $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2$ ³²⁾ ($\text{DP} = \text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PPh}_2$) läßt man $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{nor-C}_7\text{H}_8)]_2$ ^{78, 79)} ($\text{nor-C}_7\text{H}_8 = \text{Norbornadien}$) mit DP in 30 ml Cyclohexan 12 Stdn. bei 80°C reagieren. Die purpurbraunen Kristalle von $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2$ werden mehrmals mit Cyclohexan gewaschen und getrocknet.

II. Über neue Reaktionen von substituierten Kobaltcarbonylen mit Metallen der II. Nebengruppe

1. Darstellung und Eigenschaften der Komplexe $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2\text{M}'$ ($\text{L} = \text{PEt}_3, \text{PPh}_3$; $\text{M}' = \text{Cd}, \text{Hg}$)

77) W. Hieber und W. Freyer, Chem. Ber. 93, 462 (1960).

78) G. Wilkinson und G. Winkhaus, Chem. and Ind. 1960, 1038.

79) G. Winkhaus und G. Wilkinson, J. chem. Soc. (London) 1961, 602.

Die Versuchsbedingungen für die Reaktionen von $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2$ ($\text{L} = \text{PEt}_3$, PPh_3) mit den Metallen der II. Nebengruppe sind in Tabelle 10, Analysen, Molekulargewichte, Ausbeuten und Farben der erhaltenen Komplexe in Tabelle 11 zusammengestellt.

Um eine quantitative Umsetzung zu gewährleisten, empfiehlt es sich, die Metalle im Überschuß einzusetzen (Molverhältnis 1 : 2).

Zur Reindarstellung von $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PEt}_3]_2\text{Cd}$ und $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{Cd}$ werden nach Beendigung der Umsetzung die filtrierten Reaktionslösungen mit Petroläther versetzt. Die ausgefallenen, kristallinen Verbindungen werden dann aus Benzol umkristallisiert, mit Petroläther gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Da $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{Hg}$ wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht umkristallisiert werden kann, wird lediglich mit Benzol und Petroläther gewaschen. Die Trennung der $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{Hg}$ -Suspension in THF vom überschüssigen Hg erfolgt durch Dekantieren.

Tabelle 10

Versuchsbedingungen für die Darstellung der Komplexe
 $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2\text{M}'$ ($\text{L} = \text{PEt}_3$, PPh_3 ; $\text{M}' = \text{Cd}$, Hg).

Einwaagen für die Verbindungen:	
$^a [\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2$ ($\text{L} = \text{PEt}_3$, PPh_3)	$^b \text{M}' = \text{Cd}, \text{Hg}$
$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PEt}_3]_2\text{Cd}$	$^a 0,263 \text{ g } (0,50 \text{ mMol })$
	$^b 0,100 \text{ g } (0,89 \text{ mMol })$
$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{Cd}$	$^a 0,534 \text{ g } (0,66 \text{ mMol })$
	$^b 0,124 \text{ g } (1,26 \text{ mMol })$
$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{Hg}$	$^a 0,501 \text{ g } (0,57 \text{ mMol })$
	$^b 2,009 \text{ g } (9,72 \text{ mMol })$
Lösungsmittel : 30 ml THF	
Temperatur : 100°C	
Reaktionszeit 72 Stdn.	

Tabelle 11

Analysen, Molekulargewichte, Ausbeuten und Farben der Komplexe
 $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2\text{M}'$ (L = PEt_3 , PPh_3 ; M' = Cd, Hg)

Verbindung	Analysen gef. (ber.)					Mol. -Gew. gef. (ber.)	Ausbeuten %	Farben
	C	H	Co	M'	P			
$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PEt}_3]_2\text{Cd}$	33,87 (34,05)	4,73 (4,50)	18,72 (18,52)	17,31 (17,72)	9,81 (9,77)	622 (634,20)	86,3	bläugelb
$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{Cd}$	55,01 (54,65)	3,47 (3,25)	13,12 (12,77)	11,73 (12,18)	6,99 (6,71)	872 (922,20)	75,6	bläugelb
$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{Hg}$	49,30 (49,80)	3,26 (2,98)	11,91 (11,66)	19,49 (19,85)	6,41 (6,13)	- (1010,39)	91,0	tiefgelb

III. Über neue Reaktionen von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und von substituierten Kobalt-carbonylen mit Metallhalogeniden der III. Hauptgruppe

1. Darstellung und Eigenschaften von $\{[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{InCl}\}_2$,
 $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{InCl}$ und $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2\text{InCl}$
 ($\text{DP} = \text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PPh}_2$)

Die Versuchsbedingungen für die Reaktionen von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$ und $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2$ mit InCl sind in Tabelle 12, Analysen, Molekulargewichte, Ausbeuten und Farben der erhaltenen Komplexe in Tabelle 13 zusammengestellt.

Um eine Disproportionierung des verwendeten InCl zu metallischem Indium und InCl_3 zu vermeiden, ist es sinnvoll, die Umsetzungen in Benzol durchzuführen und InCl nur in geringem Überschuß zuzusetzen.

Die Reaktion von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit InCl erfolgt unter Rühren in einem Schlenkrohr, während die entsprechenden Umsetzungen von $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$ und $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2$ im Einschlußrohr durchgeführt werden. Nach jeweils beendeter Reaktion werden die erhaltenen gelben Lösungen zur Entfernung von InCl filtriert und das Benzol abgezogen.

$\{[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{InCl}\}_2$ wird bei -25°C aus n-Pentan, $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{InCl}$ und $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2\text{InCl}$ werden bei 6°C aus einem Benzol/Petroläther - Gemisch umkristallisiert.

Tabelle 12

Versuchsbedingungen für die Darstellung der Komplexe $\{[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{InCl}\}_2$,
 $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{InCl}$ und $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2\text{InCl}$.

Darstellung von	Einwaagen a $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ b $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$, $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2$ d InCl	Benzol ml	Reaktionsbedingungen Temp. / Zeit
$\{[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{InCl}\}_2$	a 0,75 g d 0,349 g	30	20°C / 48 Std.
$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{InCl}$	b 0,446 g d 0,092 g	20	60°C / 24 Std.
$[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2\text{InCl}$	c 0,357 g d 0,078 g	20	60°C / 24 Std.

Tabelle 13

Analysen, Molekulargewichte, Ausbeuten und Farben der Komplexe
 $\{[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{InCl}\}_2$, $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{InCl}$ und $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2\text{InCl}$

Verbindung	Analysen gef. (ber.)					Mol. -Gew. gef. (ber.)	Ausbeuten %	Farben
	C	H	Cl	Co	P			
$\{[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{InCl}\}_2$	19,55 (19,50)	0,70 (-)	7,54 (7,20)	24,14 (23,90)	- (-)	1022 (984,26)	52,1	gelborange
$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{InCl}$	52,18 (52,49)	3,35 (3,12)	7,12 (7,38)	11,87 (12,27)	6,78 (6,45)	982 (960,02)	79,7	gelb
$[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2\text{InCl}$	56,51 (57,14)	4,46 (4,08)	2,98 (3,01)	10,23 (10,01)	10,76 (10,53)	1134 (1176,01)	82,5	hellgelb

2. Darstellung von $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{InCl}$ durch CO-Substitution

Einwaage 0,337 g (0,34 mMol) $\{[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{InCl}\}_2$

0,364 g (1,39 mMol) PPh_3

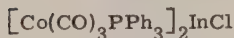
Lösungsmittel: 30 ml Benzol

Temperatur: 20°C

Reaktionszeit: 4 Stdn.

Gasanalyse: 33,5 ml CO entsprechend 4 mMol

Gibt man zu einer Lösung von $\{[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{InCl}\}_2$ in Benzol eine solche von PPh_3 im gleichen Lösungsmittel, so fällt unter CO-Entwicklung gelbes, kristallines $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{InCl}$ langsam aus. Zur Erhöhung der Ausbeute wird die Mutterlauge auf 6°C abgekühlt, wobei weiteres $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{InCl}$ ausfällt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol erhält man die Verbindung analysenrein.



Analysen gef. (ber.)

					Mol. -Gew. gef. (ber.)	Ausbeute %	Farbe
C	H	Cl	Co	P			
52,49	3,04	7,35	12,35	6,21	958	78	gelb
(52,49)	(3,12)	(7,38)	(12,27)	(6,45)	(960,02)		

IV. Über neue Reaktionen von substituierten Kobalt-
carbonylen mit Metallhalogeniden der IV. Hauptgruppe

1. Darstellung und Eigenschaften von $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2\text{M}'\text{Cl}_2$
(L = PEt_3 , PPh_3 ; M' = Ge, Sn) und $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2\text{M}'\text{X}_2$
(M' = Ge, Sn ; X = Cl, Br)

Die Versuchsbedingungen zur Darstellung dieser Komplexe durch Umsetzung der substituierten Kobaltcarbonyle mit den entsprechenden Metallhalogeniden im Molverhältnis 1 : 1 sind in Tabelle 14, Analysen, Molekulargewichte, Ausbeuten und Farben in Tabelle 15 zusammengestellt.

Nach Beendigung der Reaktionen, die in Einschlußrohren durchgeführt werden, filtriert man die benzolischen Lösungen ab und kristallisiert die Verbindungen nach Abziehen des Lösungsmittels aus einem Benzol/Petroläther - Gemisch bei 6°C um.

Tabelle 14

Versuchsbedingungen für die Darstellung der Komplexe $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2\text{M}'\text{Cl}_2$
 ($\text{L} = \text{PEt}_3, \text{PPh}_3$; $\text{M}' = \text{Ge}, \text{Sn}$) und $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2\text{M}'\text{X}_2$
 ($\text{M}' = \text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).

Einwaagen für die Verbindungen:

^a $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2$ ($\text{L} = \text{PEt}_3, \text{PPh}_3$), ^b $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2$, ^c CsGeCl_3 ,
^d SnX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)

$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PEt}_3]_2\text{SnCl}_2$ ^a 0,334 g (0,64 mMol)

^d 0,122 g (0,68 mMol)

$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{GeCl}_2$ ^a 0,433 g (0,53 mMol)

^c 0,190 g (0,61 mMol)

$[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2\text{GeCl}_2$ ^b 0,399 g (0,39 mMol)

^c 0,124 g (0,40 mMol)

$[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2\text{SnBr}_2$ ^b 0,476 g (0,46 mMol)

^d 0,142 g (0,51 mMol)

Lösungsmittel : 30 ml Benzol

Temperatur : 60°C

Reaktionszeit : 24 Stdn.

Tabelle 15

Analysen, Molekulargewichte, Ausbeuten und Farben der Komplexe $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2\text{M}'\text{Cl}$
 ($\text{L} = \text{PEt}_3$, PPh_3 ; $\text{M}' = \text{Ge, Sn}$) und $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2\text{M}'\text{X}_2$ ($\text{M}' = \text{Ge, Sn}$; $\text{X} = \text{Cl, Br}$).

Verbindung	Analysen gef. (ber.)					Mol. -Gew. gef. (ber.)	Aus- beuten %	Farben
	C	H	Co	P	Sn (=Cl, Br)			
$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PEt}_3]_2\text{SnCl}_2$	29,95 (30,36)	4,04 (4,22)	16,72 (16,56)	8,83 (8,72)	17,77 (16,68)	702 (711,39)	83,6	hellgelb
$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{GeCl}_2$	53,29 (52,86)	2,92 (3,14)	12,61 (12,35)	6,51 (6,49)	- (-)	972 (953,29)	89,0	gelb
$[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2\text{GeCl}_2$	57,43 (57,48)	4,53 (4,11)	10,27 (10,08)	10,38 (10,60)	- (-)	1208 (1169,23)	79,8	gelborange
$[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2\text{SnBr}_2$	51,19 (51,52)	3,49 (3,68)	9,29 (9,04)	9,61 (9,50)	9,97 (9,10)	1284 (1304,25)	61,3	orangerot

2. Darstellung und Eigenschaften von $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{SnClCo}(\text{CO})_4$

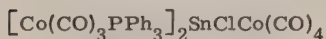
Einwaage: 0,634 g (0,63 mMol) $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{SnCl}_2$
 0,240 g (0,64 mMol) $[\text{Co}(\text{CO})_4]\text{Tl}$

Lösungsmittel: 50 ml THF

Temperatur: 20°C

Reaktionszeit: 15 min.

In einem Schlenkrohr läßt man zu einer Lösung von $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{SnCl}_2$ in 30 ml THF eine solche von $[\text{Co}(\text{CO})_4]\text{Tl}$ in 20 ml THF zutropfen. Nach dem Abfiltrieren des entstandenen TlCl (G 4 - Fritte) wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in Benzol aufgenommen. Nach dem Ausfällen mit Petroläther werden die erhaltenen tiefroten Kristalle von $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{SnClCo}(\text{CO})_4$ mit Petroläther gewaschen und anschließend am Hochvakuum getrocknet.



Analysen gef. (ber.)						Mol. -Gew. gef. (ber.)	Aus- beute (%)	Farbe
C	H	Cl	Co	P	Sn			
49,28	2,69	3,17	16,03	5,69	10,81	1171	88	tief-
(48,64)	(2,64)	(3,12)	(15,57)	(5,45)	(10,45)	(1134,87)		rot

V. Neue Hochdrucksynthesen verschiedener Kobaltcarbonylkomplexe

1. Darstellung und Eigenschaften von $\{[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{InCl}\}_2$,
 $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{SnCl}_2$, $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$, $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{SnX}_2$
 $(\text{X} = \text{Cl, Br, J})$ und $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{DP}]\text{SnCl}_2$

Die Versuchsbedingungen für die Darstellung dieser Komplexe sind in Tabelle 16, Analysen, Molekulargewichte, Ausbeuten und Farben in Tabelle 17 zusammengestellt. Sämtliche Reaktionen werden in 0,5 l-Autoklaven (750 atü, 350°C) aus hochfestem Cr-Ni-Mo-Stahl ausgeführt.

Nach den angegebenen Versuchszeiten und Abbrennen des CO werden die erhaltenen Reaktionsprodukte mit Ausnahme des $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$ in CH_2Cl_2 aufgenommen, die Lösungen filtriert und das Lösungsmittel abgezogen.

$\{[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{InCl}\}_2$ wird aus Benzol bei 6°C, $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{SnCl}_2$ aus n-Pentan bei -25°C umkristallisiert.

$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$ wird mit Aceton gewaschen, um eventuell vorhandene ionische Reaktionsprodukte und überschüssiges PPh_3 zu entfernen.

$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{SnX}_2$ (X = Cl, Br, J) werden aus Benzol bei 6°C umkristallisiert.

$[\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{DP}]\text{SnCl}_2$ wird aus Benzol mit Petroläther gefällt und mehrmals mit Petroläther gewaschen.

Tabelle 16

Versuchsbedingungen für die Hochdrucksynthesen .

Einwaagen für die Verbindungen:		
^a Kobalt, ^b Metallhalogenide InCl, SnX ₂ (X = Cl, Br, J)		
^c Ligand (L = PPh ₃ , DP = Ph ₂ P-CH ₂ -CH ₂ -PPh ₂)		
$\{[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{InCl}\}_2$	^a	0,116 g (1,97 mMol)
	^b	0,603 g (4,01 mMol)
$[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{SnCl}_2$	^a	0,213 g (3,62 mMol)
	^b	1,391 g (7,34 mMol)
$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$	^a	0,187 g (3,18 mMol)
	^c	3,332 g (12,72 mMol)
$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{SnCl}_2$	^a	0,236 g (4,01 mMol)
	^b	1,539 g (8,12 mMol)
	^c	4,247 g (16,21 mMol)
$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{SnBr}_2$	^a	0,073 g (1,25 mMol)
	^b	0,727 g (2,61 mMol)
	^c	1,391 g (5,31 mMol)
$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{SnJ}_2$	^a	0,083 g (1,41 mMol)
	^b	1,091 g (2,93 mMol)
	^c	1,585 g (6,05 mMol)
$[\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{DP}]\text{SnCl}_2$	^a	0,127 g (2,16 mMol)
	^b	0,827 g (4,36 mMol)
	^c	0,844 g (2,12 mMol)
Temperatur : 200°C		
Druck : 200 at CO		
Reaktionszeit : 72 Stdn.		

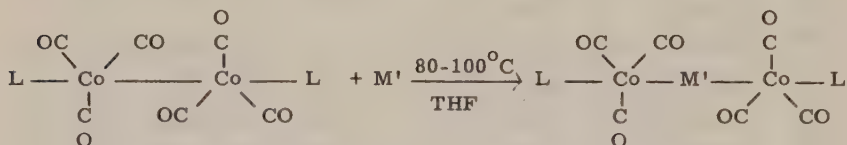
Tabelle 17

Analysen, Molekulargewichte, Ausbeuten und Farben der durch Hochdrucksynthesen dargestellten Komplexe.

Verbindung	Analysen gef. (ber.)					Mol.-Gew.	Ausbeuten (%)	Farbe
	1 C	2 H	3 Co	4 P	5 X (X=Cl, Br, J)			
$\{[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{InCl}\}_2$	19,64 (19,50)	- (-)	24,23 (23,94)	- (-)	7,46 (7,20)	972 (984,26)	64,3	gelb
$[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{SnCl}_2$	17,56 (18,06)	0,23 (-)	22,56 (22,16)	- (-)	13,22 (13,34)	562 (531,45)	72,1	tiefrot
$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$	62,14 (62,23)	3,64 (3,70)	14,61 (14,55)	7,72 (7,64)	- (-)	- (809,8)	32,0	braun
$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{SnCl}_2$	50,00 (50,43)	2,87 (3,00)	11,98 (11,79)	6,46 (6,19)	7,38 (7,07)	978 (999,39)	82,0	gelb
$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{SnBr}_2$	46,07 (46,31)	2,58 (2,75)	11,14 (10,83)	5,83 (5,69)	14,54 (14,60)	1055 (1088,31)	79,6	rotorange
$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{SnJ}_2$	42,76 (42,62)	2,35 (2,53)	10,13 (9,96)	5,27 (5,23)	21,55 (21,47)	1162 (1182,31)	81,8	rotorange
$[\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{DP}]\text{SnCl}_2$	44,89 (43,96)	2,99 (2,75)	13,11 (13,49)	7,24 (7,09)	8,55 (8,12)	884 (873,45)	77,8	orange

ZUSAMMENFASSUNG

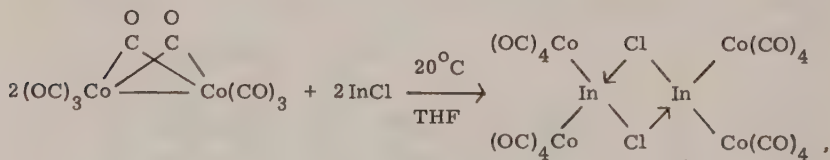
Im ersten Teil der Untersuchungen wird gezeigt, daß die Metalle der II. Nebengruppe in die Metall- Metall- Bindung der Phosphin-substituierten Kobaltcarbonyle $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2$ ($\text{L} = \text{PEt}_3, \text{PPh}_3$; $\text{Et} = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$) gemäß,



($\text{M}' = \text{Cd}, \text{Hg}$),

eingeschoben werden, wobei Komplexe mit linearen $\text{Co-M}'\text{-Co}$ -Verknüpfungen entstehen.

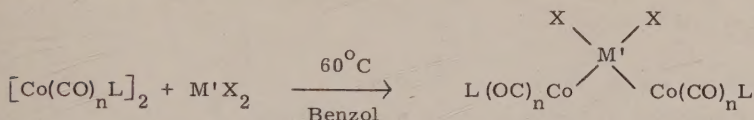
Das Reaktionsverhalten von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und der substituierten Kobaltcarbonyle $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$ und $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2$ ($\text{DP} = \text{Ph}_2\text{P-CH}_2\text{-CH}_2\text{-PPh}_2$) gegenüber Metall (+I) halogeniden der III. Hauptgruppe wurde speziell am Beispiel des InCl untersucht. Während mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ im Sinne der Gleichung,



die dimere Cl-verbrückte Verbindung $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{InCl}]_2$ entsteht, erhält man im Falle der beiden substituierten Kobaltcarbonyle $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$ und $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2$ die monomeren Typen $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]\text{InCl}$ und

$[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2\text{InCl}$ mit sp^2 -hybridisiertem Indium.

Nachdem die Reaktionen von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit Zinn(II) halogeniden seit langem bekannt sind, konnte weiterhin gezeigt werden, daß auch substituierte Kobaltcarbonyle solchen Einschleibungsreaktionen unterliegen,



($n = 2$: $\text{L} = \text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PPh}_2$; $\text{M}' = \text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$;

$n = 3$: $\text{L} = \text{PEt}_3, \text{PPh}_3$; $\text{M}' = \text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{X} = \text{Cl}$),

wobei Komplexe mit gewinkelten $\text{Co}-\text{M}'-\text{Co}$ - Bindungen und sp^3 -hybridisiertem Zentralatom ($\text{M}' = \text{Ge}, \text{Sn}$) gebildet werden.

Der letzte Teil der Arbeit beschäftigt sich schließlich mit neuen Hochdruck-synthesen (200°C und 200 at CO) verschiedener Kobaltcarbonyle.

Dabei konnte bei den Reaktionen von metallischem Kobalt mit Metallhalogeniden der III. und IV. Hauptgruppe und mit Phosphinliganden die Verbindungen

$\{[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{InCl}\}_2$, $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{SnCl}_2$, $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$,

$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{SnX}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) und $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{DP}]\text{SnCl}_2$ dargestellt werden.

Die beschriebenen Komplexe werden analytisch, IR- spektroskopisch und zum Teil auch massenspektrometrisch charakterisiert.

LEBENS LAUF

Rolf Hüller,

geboren am 3. Mai 1942 in Nürnberg
als Sohn des Diplom-Ingenieurs Robert Hüller
und seiner Ehefrau Gundel, geb. Cramer.

Seit dem 19. Juli 1968 verheiratet.

Schulbildung und Studium:

1948 - 1952 : Volksschule in Nürnberg

1952 - 1962 : Hans-Sachs Gymnasium in Nürnberg

Reifezeugnis dieser Schule vom 18. Juli 1962

Seit dem Wintersemester 1962/63 Studium der Chemie an der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.

Diplom-Chemiker-Vorprüfung am 15. Juli 1966

Diplom-Chemiker-Hauptprüfung am 2. Dezember 1970

Diplomarbeit von Januar 1970 bis Juli 1970 :

"Über das Verhalten von substituierten Kobaltcarbonylen
gegenüber Quecksilber und wasserfreiem Zinn (+II) chlorid".

Ab 1. September 1970 wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für
Anorganische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg.

